Über
1-Aminonaphtalin-4-merkaptan.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Marburg

vorgelegt von

Franz Schütz
aus Hanau a. M.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Marburg.
R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser).
1911.

Von der philosophischen Fakultät als Dissertation angenommen
am 4. August 1911.
Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke.

Meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41556035_0044

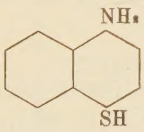
Einleitung.

Die vorliegenden Untersuchungen schliessen sich an eine Reihe von Arbeiten an, die in den letzten Jahren im hiesigen chemischen Institut ausgeführt wurden. Ihr Ziel war die Darstellung von Verbindungen mit chinoid gebundenem Schwefelatom.

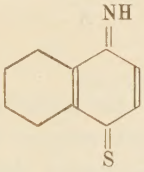
Während in der Tat bei einer Reihe kompliziert zusammengesetzter Körper das vorgesteckte Ziel erreicht wurde, sind zur Zeit die einfachsten Vertreter dieser Körperklasse noch unbekannt.

In dem vorliegenden Falle, zu dessen Bearbeitung Herr Geh.-Rat Professor Dr. Zincke mich veranlasste, sollte das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan (I) und dessen Derivate untersucht werden, in der Hoffnung, daraus das 1,4-Thioimidchinon (II) oder Abkömmlinge desselben zu erhalten.

I.



II.

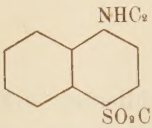


Die Arbeit steht in naher Beziehung zur Untersuchung des 1-Aminobenzol-4-merkaptans von Zincke und Jörg,[1]) und die dabei in der Benzolreihe gemachten Erfahrungen sind zum Teil ohne weiteres in die Naphtalinreihe zu übertragen.

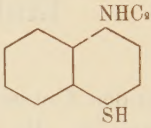
1) Zincke und Jörg, Ber. 42.3362.
Zincke und Jörg, Ber. 43.3443.

Über das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan (I) liegen noch keine Mitteilungen vor. Ich habe es durch Reduktion des von Schroeter[1]) beschriebenen 1-Acetaminonaphtalin-4-sulfosäurechlorids (III) mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung und Verseifung der so erhaltenen Acetylverbindung (IV) dargestellt.

III.



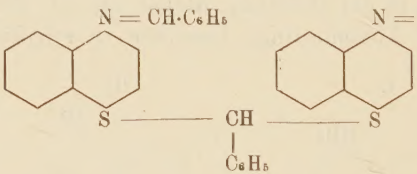
IV.



Das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan ist, wie zu erwarten war, eine schwache Base. Die Lösungen seiner Salze mit Mineralsäuren reagieren stark sauer, was durch ihre hydrolytische Spaltung verursacht wird. Als Merkaptan löst es sich leicht in Alkalien unter Bildung von Merkaptiden auf.

Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf das Aminomerkaptan (I) erhielt ich eine Verbindung (Formel V), die zugleich der Klasse der Schiff'schen Basen und der Merkaptole angehört.

V.

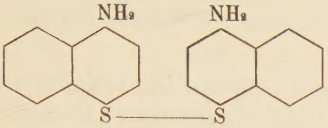


Bereits in der Kälte spaltet verdünnte Säure den an der Amidogruppe gebundenen Benzaldehyd ab, während der an den beiden Merkaptanresten haftende Benzaldehyd von verdünntem Alkali in Freiheit gesetzt wird.

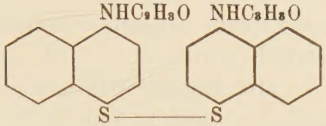
Versuche, aus dem 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan (I) zu dem Thioimidchinon (II) zu gelangen, verliefen ergebnislos. In Übereinstimmung mit den Untersuchungen in anderen Reihen erhielt ich hier das pp'-Diaminodinaphthyldisulfid (VI).

1) Schröter, Ber. 39.1564.

VI.



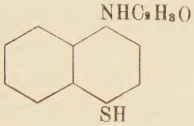
VII.



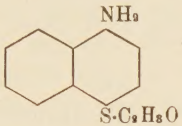
das durch seine schwerlösliche Diacetylverbindung (VII) charakterisiert wurde.

Das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan kann drei Acetylverbindungen liefern (VIII, IX und X), nämlich zwei verschiedene Monoacetylverbindungen und eine Diacetylverbindung.

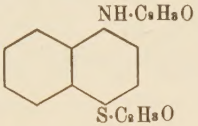
VIII.



IX.



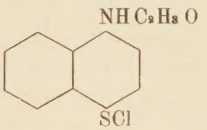
X.



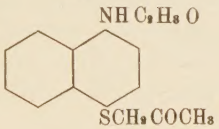
Die Verbindung (VIII) erhielt ich, wie schon angeführt ist, (Formel IV) bei der Reduktion des 1-Acetaminonaphtalin-4-sulfosäurechlorids (III), Verbindung (X) durch Behandeln des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans (I) oder der Monoacetylverbindung (VIII) mit Essigsäureanhydrid. Die zweite Monoacetylverbindung (IX) konnte ich dagegen nicht darstellen.

Bei der Einwirkung von Chlor in trocknen Lösungsmitteln bildet das 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan (VIII) das Merkaptanchlorid (Formel XI),[1])

XI.



XII.



welches mit Aceton unter Bildung des 1-Acetamidonaphtalin-4-acetonylsulfids (XII) reagiert. Der gleiche Körper konnte in besserer Ausbeute auch bei der Einwirkung von

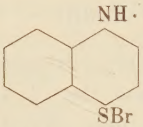
1) Vergl. hierzu: Zincke, Ber. 44 (1911) 769 und Dahm, Inaug.-Diss. Marburg 1911.

Chloraceton auf das Natriumsalz des 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptans dargestellt werden, wodurch seine Konstitution sicher gestellt wurde.

Mit anderen reaktionsfähigen Körpern, wie Anilin, Dimethylanilin, α- und β-Naphtol liefert das Merkaptanchlorid (XI) stets das Disulfid (VII). Auch Alkohol, verdünnte Essigsäure, Ameisensäure, Alkali oder Silberacetat reagierten nur unter Bildung von Disulfid.

Die Einwirkung von Brom auf die Acetylverbindung (VIII) führt zu dem entsprechenden Merkaptanbromid, das in Verbindung mit einem Molekül Bromwasserstoff erhalten wird. Der Bromwasserstoff wird an der Acetylamidogruppe gebunden sein, sodass Formel XIII dem Verhalten des Körpers am besten entspricht.

XIII.



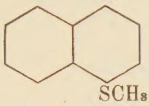
Die Addition von Bromwasserstoff an die Gruppe NHC_2H_3O ist schon mehrfach beobachtet worden. So lieferte z. B. Acetanilid, p-Acettoluidid und 1-4-Bromacetnaphtalid (eigene Beobachtung) analog zusammengesetzte Salze.

Mit Aceton reagiert das Bromid im Gegensatz zum Chlorid in derselben Weise wie mit Anilin, Dimethylanilin u. s. w., es entsteht das Disulfids (VII). Überschüssiges Brom spaltet die Sulfmethylgruppe ab und substituiert sie durch Brom. Man erhält dabei das soeben erwähnte Hydrobromid des 1,4-Bromacetnaphtalids, das nach Abspaltung des Halogenwasserstoffs mit dem 1-4-Bromacetnaphtalid identifiziert wurde.

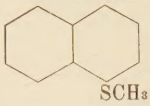
Die weiteren Versuche beziehen sich auf die Darstellung und das Verhalten der Methylverbindung des Merkaptans gegenüber den Halogenen und Oxydationsmitteln. Der Methyläther (XIV) des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans entsteht durch Alkylieren des Natriumsalzes der Acetylverbindung (VIII) mit Dimethylsulfat und nachherige Verseifung des 1-

Acetaminonaphtyl-4-methylsulfids (XV) mit alkoholischer Salzsäure.

XIV.

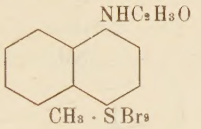


XV.



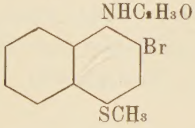
Das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid ist gegen Oxydationsmittel empfindlich; trotzdem gelang es nicht, aus ihm durch direkte Einwirkung von Oxydationsmitteln charakteristische Derivate zu erhalten. Ebensowenig führte die Einwirkung von Chlor und Brom auf die Verbindung (Formel XIV) zu einem greifbaren Resultat. Ist dagegen die Amidogruppe durch den Acetylrest geschützt (Formel XV), so verhielt sich das Methylsulfid im Allgemeinen wie ein einfaches Sulfid; es lieferte also bei der Einwirkung von Brom ein Dibromid von der Formel XVI. Kernsubstitution konnte durch direkte Einwirkung von Halogen nicht erzielt werden.

XVI.

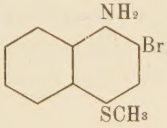


Wird aber das Dibromid in Eisessiglösung erhitzt, so tritt Kernsubstitution ein; es wandelt sich in das 1-Acetamino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfid (XVII) um, das bei der Verseifung die Base (XVIII) bildet.

XVII.



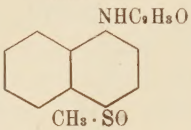
XVIII.



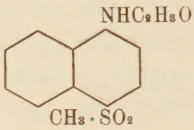
Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd liefert das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid zuerst das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd (XIX), bei weiterer Ein-

wirkung des Oxydationsmittels das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon (XX).

XIX.

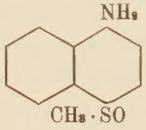


XX.



Das Sulfoxyd wird durch gasförmigen Bromwasserstoff in das Dibromid (Formel XVI) verwandelt; eine allgemeine Reaktion der Sulfoxyde,[1]) die sich auch in diesem Falle bestätigte. Die Abspaltung der Acetylgruppe aus dem Sulfoxyd machte anfangs Schwierigkeiten; mit alkoholischer Salzsäure kann sie nicht erreicht werden. Statt des dabei erhofften Amidosulfoxyds erhält man das 1-Amido-2-chlornaphtyl-4-methylsulfid, mit wässriger Bromwasserstoffsäure die entsprechende Bromverbindung.[2]) (Vergl. später.) Erhitzt man jedoch das 1-Acetamidonaphtyl-4-methylsulfoxyd mit alkoholischem Kali unter Druck, so entsteht das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd (XXI)

XXI.



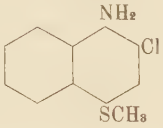
Das Aminosulfoxyd ist eine stärkere Base als das Aminomethylsulfid (Formel XIV), seine Salze sind in Wasser leicht löslich und nicht merklich hydrolysiert. Durch salpetrige Säure lässt es sich in eine schwach gelb gefärbte Diazoverbindung verwandeln. Erwärmt man eine Lösung des salzsauren oder bromwasserstoffsauren Salzes der Base (XXI) in Wasser, so wird das Sulfoxyd zum Methylsulfid reduziert und

1) Vergl. hierzu: Zincke und Frohneberg, Ber. 42.2721.
Zincke und Jörg, loc. cit.

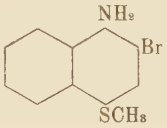
2) Vergl. hierzu: Dahm, Inaug.-Diss. Marburg 1911.
Zincke und Jörg Ber. loc. cit.

gleichzeitig ein Wasserstoffatom des Naphtalinkernes, wahrscheinlich in Orthostellung zur Amidogruppe, durch Halogen ersetzt. Die schwerlöslichen Salze des 1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfids, resp. der entsprechenden Bromverbindung (XXII und XXIII) scheiden sich bald aus.

XXII.

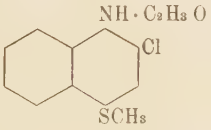


XXIII.



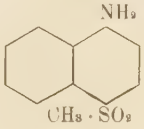
Die Verbindungen XXII und XXIII entstehen auch bei der Einwirkung von konzentrierter wässriger oder alkoholischer Halogenwasserstoffsäure auf die Acetylverbindung XIX, daneben bilden sich jedoch auch in geringer Menge intensiv gefärbte Substanzen, die eine Reinigung der Reaktionsprodukte unmöglich machten. Das 1-Amino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfid wurde, wie schon erwähnt, auch beim Erhitzen des Dibromids (Formel XVI) in Eisessig und nachherige Verseifung der Acetylverbindung (XVII) dargestellt. Zur Charakterisierung der chlorsubstituierten Base (XXII) habe ich aus ihr die Acetylverbindung hergestellt (XXIV)

XXIV.



Aus dem schon angeführten 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon (XX) erhält man durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz der Base (XXV).

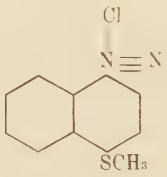
XXV.



Das Aminosulfon bildet wie das Aminosulfoxyd wasserlösliche Salze, die sich in wenig gefärbte Diazoverbindungen verwandeln lassen. Im Gegensatz zum Aminosulfoxyd ist es gegen Halogenwasserstoff beständig.

Eingehend wurde ferner die Diazoverbindung des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids (XIV.) untersucht. In mancher Beziehung verhält sie sich anormal, zeigt jedoch auch eine Reihe von normalen Reaktionen.

XXVI.

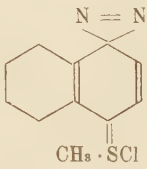


Das 4-Sulfmethyl-naphtalin-1-Diazoniumchlorid (XXVI) konnte nicht in der üblichen Weise durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Suspension des salzsauren Salzes in Wasser oder Salzsäure dargestellt werden. Der Grund ist wohl darin zu suchen, dass das salzsaure Salz der Base infolge seiner hydrolytischen Spaltung in Wasser unlöslich ist. Durch verdünnte Säure wird seine Löslichkeit etwas erhöht, in konzentrierter Säure ist es unlöslich. Von salpetriger Säure wird es nur oberflächlich verändert.

In schönen zeisiggrünen Nadeln oder Blättchen erhält man dagegen die Diazoverbindung (XXVI) durch Einwirkung von Amylnitrit in alkoholischer Lösung (vergl. experimenteller Teil). Das Auffälligste an ihr ist neben der grossen Beständigkeit — sie verpufft beim Erhitzen in der Flamme kaum und kann, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, in Eisessig bis zum beginnenden Sieden erhitzt werden — ihre intensive, zeisiggrüne Farbe. Diese Umstände veranlassten die Erwägung einer chinoïden Formel (XXVII), in der die Stickstoffatome nach Art der aliphatischen

Diazoverbindungen miteinander verknüpft sind, und in der das Schwefelatom vierwertig fungiert.[1])

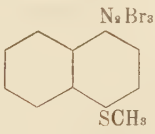
XXVII.



Es wurde jedoch keine Reaktion gefunden, die als Stütze für die Formel XXVII dienen könnte. Zwanglos würde sie die Tatsache erklären, warum das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd (XXI) resp. -sulfon (XXV) keine gefärbten Diazoniumverbindungen geben: in ihnen ist der Schwefel bereits vier- resp. sechswertig.

Die wässrige Lösung der Diazoverbindung liefert mit Bromwasser einen eigelben Niederschlag, der sich beim vorsichtigen Erwärmen in viel Wasser löst und beim Erkalten wieder ausgeschieden wird. Es ist das Perbromid (XXVIII) das man in schönen, grünbraunen Nadeln bei der Darstellung der Verbindung in Eisessig erhält.

XXVIII.[2])

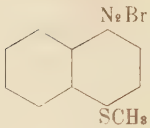


Durch Behandlung des Perbromids mit Ammoniak konnte kein Diazoimid erhalten werden. Es entstand unter Gasentwicklung eine rotbraune Substanz. Lässt man Aceton auf das Perbromid einwirken, so entzieht es zwei Atome Brom, und es bildet sich neben Bromaceton das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-Diazoniumbromid (XXIX).

1) Vergl. Hantzsch.

2) Die Diazoverbindung wird der Einfachheit halber im Folgenden stets in dieser Weise geschrieben.

XXIX.



Das Platindoppelsalz und das chromsaure Salz bilden sich beim Versetzen der wässrigen Diazolösung mit Platinchlorid resp. Kaliumbichromat. Das Chromat verpufft im trocknen Zustand beim Reiben schwer, leicht dagegen in der Flamme, jedoch ohne Knall. Es ist sehr beständig und kann aus viel heissem Wasser umkristallisiert werden.

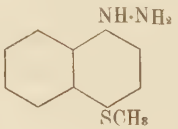
Beim Eintragen der Diazoverbindung in konzentriertes Alkali entstehen an Stelle der erhofften Isodiazoverbindung kristalline, schwarze, schwerlösliche Massen unter Stickgasentwicklung, die nicht näher untersucht wurden. Verdünntes Alkali, Soda, Ammoniak und aufgeschlämmtes Silberoxyd entbinden gleichfalls Stickstoff unter Bildung von schwarzroten Produkten.

Mit β-Naphtol und Dimethylanilin kuppelt das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid unter Bildung von Oxyazo- resp. Amidoazoverbindungen (vergl. experimenteller Teil).

Die bei der Einwirkung von Anilin auf die Diazoverbindung erwartete Diazoamidoverbindung konnte nicht isoliert werden. Es entstand eine tiefrote Lösung, die mit Salzsäure intensiv dunkelblau wurde. Ebensowenig gelang der Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl, Jod und Cyan.

Schwierigkeiten bereitete auch die Reduktion des Diazoniumchlorids zum Hydrazin XXX.

XXX.

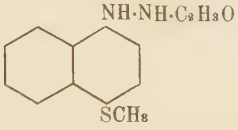


Sie gelingt nicht in der üblichen Weise durch Einwirkung von Zinnchlorür und Säure auf die Diazoverbindung. Hierbei wird vielmehr stets die Amidoverbindung (Formel XIV)

gebildet. Die Reduktion geht also weiter, es findet Spaltung der Stickstoffkette statt.

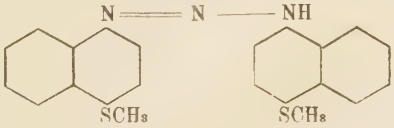
Die von E. Fischer angegebene Methode zur Darstellung von Hydrazinen aus den diazosulfosauren Salzen führte dagegen zum Ziel (vergl. unten). Allerdings konnte das freie Hydrazin (XXX), ein Oel, bis jetzt noch nicht in reiner Form erhalten werden, wohl aber seine Acetylverbindung (XXXI).

XXXI.



Im Anschluss an die Versuche zur Darstellung des Hydrazins (XXX) wurde die Einwirkung von schwefliger Säure auf die Diazoverbindung untersucht.[1]) Es zeigte sich, dass ein Teil der Diazoverbindung zum Amin reduziert wird und mit einem anderen Teil zu einer dunkelgelbroten Verbindung sich vereinigt. Das entstandene Produkt war jedoch nicht einheitlich. Nach der Trennung von einem braun gefärbten Nebenprodukt war der Stickstoffgehalt der Verbindung auf dreiviertel desjenigen der Diazoverbindung gesunken. Leider konnte der Körper nicht kristallisiert werden. Beim Kochen mit Lösungsmitteln gab er Stickstoff ab und lieferte beim Eintragen in konzentrierte Säuren Diazoverbindungen, die an ihren Kuppelungsreaktionen erkannt wurden. Er hatte weder saure noch basische Eigenschaften und zeigte im gelösten Zustand eine intensive, rotgelbe Farbe. Die beste Rechenschaft über das Verhalten der Verbindung gäbe wohl die Formel XXXII einer Diazoamidoverbindung.

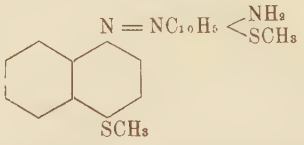
XXXII.



1) Zu anderen Resultaten kommt L. Gattermann; vergl. hierzu Ber. 32.1137 (1899).

Gegen die Formulierung als Diazoamidoverbindung spricht jedoch die Tatsache, dass der aus 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid und 1-Amidonaphtyl-4-methylsulfid erhaltene Körper mit dem Einwirkungsprodukt von freier, schwefliger Säure auf die Diazoverbindung offenbar nicht identisch war. Erstere Verbindung hatte basische Eigenschaften und lieferte mit Säuren keine Diazoverbindung, sondern tiefblaugefärbte Salze. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, dass der zweite Körper die isomere Amidoazoverbindung (XXXIII) ist.

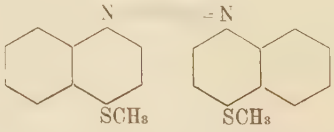
XXXIII.



Leider war eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Produkte wegen ihrer schlechten Eigenschaften undurchführbar.

In anderer Weise als freie schweflige Säure reagiert neutrales schwefligsaures Alkali im allgemeinen mit Diazoverbindungen. Wie Strecker [1]) zeigte, bilden sich dabei diazosulfosaure Salze. Hantzsch [2]) wies jedoch darauf hin, dass sich die Diazoverbindungen, die sich vom α- und β-Naphtylamin ableiten, gegen neutrales schwefligsaures Kalium sehr eigenartig verhalten; sie liefern keine Diazosulfonate, sondern in komplizierter Reaktion symetrische Azoverbindungen, die auf anderem Wege meist nur schwer zugänglich sind. In Übereinstimmung damit erhielt ich aus dem 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid und neutralem Kaliumsulfit das 4,4′-Disulfmethyl-1,1′-Azonaphtalin.

XXXIV.

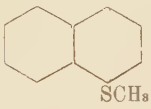


1) Strecker, Ber. 4.784; ferner E. Fischer A. 190.67.
2) Hantzsch, Ber. 30.73.

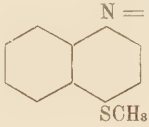
Seine Konstitution wurde durch reduktive Spaltung zum 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid (Formel XIV) sichergestellt.

Wie Hantzsch[1]) gleichfalls schon zeigte, entstehen die Diazosulfonate der Naphtalinreihe aus den entsprechenden Diazoniumsalzen und saurem, schwefligsaurem Kali. Im vorliegenden Falle erhielt ich das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazosulfosaure Kalium (XXXV).

XXXV.



XXXVI.



Während die Diazosulfonate — ich habe das Natrium- Calcium- Baryum- und Silbersalz dargestellt — sehr beständige Verbindungen sind, die sich, mit Ausnahme des Silbersalzes, erst beim Erhitzen über 200° zersetzen, ist die freie Sulfosäure (XXXVI) zersetzlich; sie spaltet leicht schweflige Säure ab. Die freie Säure entsteht beim Verreiben ihrer Salze mit starken Säuren, am besten konzentrierter Salzsäure. Die entstandene blutrote Lösung giesst man sofort in kaltes Wasser, wobei sich die Säure in gelben Flocken abscheidet, die sich nach dem Filtrieren in Alkalien und Alkalikarbonaten unter Rückbildung der gelben Salze lösen.

Lässt man die durch Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf das diazosulfosaure Kalium (XXXV) erhaltene blutrote Lösung — die Natur des fraglos entstehenden Zwischenproduktes konnte bis jetzt noch nicht ermittelt werden — im verschlossenen Gefäss einen Tag lang stehen, so verschwindet die rote Farbe und macht einer grünen Platz. Die Diazosulfosäure ist in Diazoniumchlorid und schweflige Säure gespalten werden.

Mit zweifach normaler Salzsäure entsteht aus den Diazosulfonaten in gelinder Wärme ebenfalls ein dunkelroter Körper,

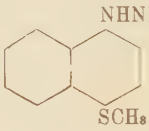
1) Hantsch, loc. cit.

der jedoch schwerlöslich ist und nicht mehr in die diazosulfosauren Salze zurückverwandelt werden kann. Er ist alkaliunlöslich und hat schweflige Säure verloren. Leider konnte er nicht gereinigt werden.

Brom in Eisessiglösung führt das diazosulfosaure Kalium in das Perbromid über (Formel XXVIII).

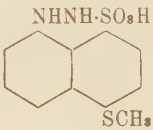
Durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Essigsäure werden die Diazosulfonate in die Hydrazinsulfonate (XXXVII) übergeführt.

XXXVII.



Ich habe das Kalium-Calcium- und Baryumsalz dargestellt. Im Gegensatz zu den Diazosulfonaten, die leuchtend gelb gefärbt sind, sind die Hydrazinsulfonate farblos. Die freie 4-Sulfmethylnaphtalin-1-hydrazinsulfosäure ist gleichfalls farblos (XXXVIII).

XXXVIII.



Sie kann aus später zu erörternden Gründen aus ihren Salzen mit Mineralsäuren nicht hergestellt werden. Man bereitet sie durch Reduktion der Diazosulfonate, die in viel Wasser gelöst werden, mit möglichst wenig Zinnchlorür und stark verdünnter Salzsäure in der Kälte. Sie konnte nicht analysenrein erhalten werden, sondern wurde durch Überführen in ihre charakteristischen Salze erkannt. Zum Unterschied von der Diazosulfosäure bildet sie kein Silbersalz. Die Hydrazinsulfonate scheiden aus Silbernitratlösung metallisches Silber ab.

Die hydrazinsulfosauren Salze werden durch Brom in Eisessiglösung in das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-Diazo-

perbromid (Formel XXVIII) übergeführt; wie schon erwähnt, bildet das Diazosulfonat mit Brom die gleiche Verbindung.[1])

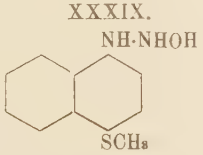
Schwierigkeiten bereitete die Abspaltung des Sulfosäurerestes aus den Hydrazinsulfonaten. Erst nach zahlreichen, vergeblichen Versuchen gelang die Darstellung des 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazins (XXX), das durch seine Acetylverbindung (XXXI) charakterisiert wurde. (vergl. experimenteller Teil).

Lässt man konzentrierte Salzsäure auf das Hydrazinsulfonat einwirken, so entsteht eine blutrote Lösung. Aus ihr fällt beim Verdünnen mit Wasser ein gelber Niederschlag aus, der sich nach etwa einer Stunde schwarzbraun färbt. Dabei tritt der Geruch von schwefliger Säure auf. Aus dem unlöslichen Zersetzungsrückstand konnte das salzsaure Salz des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids isoliert werden.

Beim Behandeln des hydrazinsulfosauren Kaliums mit verdünnter Säure ensteht keine Rotfärbung, sondern ein gelbes, flockiges Produkt, das sich unter Abgabe von schwefliger Säure bald dunkel färbt. Im Rückstand wurde gleichfalls die Amidoverbindung gefunden.

Um für die Bildung der schwefligen Säure eine Erklärung zu geben, wurde anfänglich die Annahme gemacht, dass bei der Spaltung des Hydrazinsulfonats durch Säure zunächst ein Derivat des zur Zeit noch unbekannten Oxyhydrazins (XXXIX) entstünde.

XXXIX.



Bei der Unbeständigkeit der Oxyhydrazine[2]) könnte das entstandene Produkt unter Aufnahme von

1) Die Hydrazinsulfonate werden durch Wasserstoffsuperoxyd in die Diazosulfonate verwandelt.

2) Vergl. hierüber: Curtius,
Raschig, Z. f. angew. Ch. 23.972.
Angeli und Castellana R.A.L. 14. I. 272.
Wieland, Ber. 44.898.

Wasser in das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid und Dioxyammoniak, resp. untersalpetrige Säure oder Stickoxydul übergehen.

Es gelang mir jedoch, den Reaktionsverlauf in anderer Weise einwandsfrei aufzuklären. Auffällig war die Tatsache, dass die Hydrazinsulfonate mit konzentrierten Säuren die gleiche dunkelrote Lösung gaben, als die Diazosulfonate, die, wie schon gesagt wurde, sich bei dieser Reaktion in Diazoniumsalz und freie schweflige Säure spalten. Sollte nun die rote Färbung in beiden Fällen eine Begleiterscheinung gleicher Reaktionen sein — eine Annahme, die zunächst recht unwahrscheinlich erschien — so musste sich, wenn die aus Hydrazinsulfonat und Salzsäure erhaltene rote Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und filtriert wurde, in ihr die Diazoverbindung nachweisen lassen. Dies bestätigte sich; die Lösung kuppelte mit β-Naphtol zu einem dunkelroten Azofarbstoff, gab mit Bromwasser einen gelben Niederschlag, ebenso mit Kaliumbichromat, und entwickelte beim Erhitzen Stickstoff, verhielt sich also gerade so, wie die aus Diazosulfonat und Säure erhaltene Lösung, in der die Diazoverbindung mit Sicherheit nachgewiesen wurde. Der unlösliche Rückstand bestand aus dem salzsauren Salz des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids, das durch die freie Base und die Acetylverbindung identifiziert wurde.

Die Annahme einer gegenseitigen Oxydation und Reduktion erklärt den Reaktionsverlauf in einfacher Weise. Zwei Moleküle Hydrazinsulfonat zerfallen unter dem Einfluss der Säure in 1 Molekül Diazosulfonat, ein Molekül primäres Amin sowie ein Molekül Sulfaminsäure, wie es die folgende Gleichung ausdrückt.

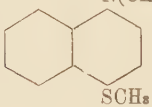
$$2\,R\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H = R\cdot N:N\cdot SO_3H + R\cdot NH_2 + NH_2\cdot SO_3H.$$

Mit Ausnahme des salzsauren 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids werden die entstandenen Produkte in der sauren Flüssigkeit, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch, weiter umgewandelt. Das Diazosulfonat wird durch die Säure in Diazoniumsalz und schweflige Säure gespalten, und

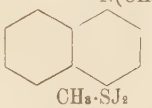
die entstandene Diazoverbindung gibt beim Erwärmen Stickstoff ab. Das erwartete Phenol entsteht jedoch nicht,[1]) statt seiner bilden sich dunkel gefärbte alkaliunlösliche Produkte. Der Versuch bewies, dass die Hälfte des Stickstoffs im Hydrazinkaliumsulfonat elementar abgespalten wird. Die Sulfaminsäure fällt der Verseifung anheim, sie bildet Ammoniak und Schwefelsäure, die beide nachgewiesen wurden.

Zum Schluss wurde noch versucht, durch Erhitzen des 1-Amidonaphtyl-4-methylsulfids mit Jodmethyl unter Druck eine Ammoniumverbindung zu erhalten. Trotz mehrfacher Versuche unter wechselnder Bedingung konnte jedoch das quaternäre Salz nicht dargestellt werden. Bei den Versuchen entstand immer nur das jodwasserstoffsaure Salz des 1-Dimethylamidonaphtyl-4-methylsulfids (Formel XL).

XL.



XLI.



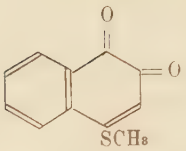
Die Salze der tertiären Base sind bedeutend leichter löslich, als diejenigen des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids (Formel XIV). In wässriger Lösung sind sie hydrolytisch gespalten. Beim Behandeln mit Jod bildet das jodwasserstoffsaure Salz der Dimethylamidoverbindung ein schön kristallisierendes Perjodid (XLI).

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd konnten aus der tertiären Base keine charakteristischen Körper erhalten werden. Es entstanden tiefrote Lösungen; daneben traten höchst unangenehme Gerüche auf.

Lässt man auf eine Lösung des 1-Dimethylamidonaphtyl-4-methylsulfids in Ameisensäure Amylnitrit einwirken, so erhält man das 4-Sulfmethyl-1,2-Naphtochinon (Formel XLII).

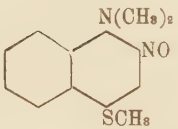
1) Es ist bis jetzt noch nicht geglückt, die schwefelhaltigen Diazoverbindungen in glatter Weise zu verkochen. Vergl. auch Zincke und Jörg, (Ber.) loc cit.

XLII.

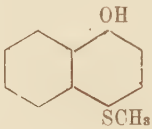


Die anscheinend komplizierte Reaktion kann durch Annahme einer Reihe von Zwischenprodukten in einfacher Weise erklärt werden.

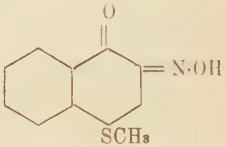
XLIII.



XLIV.



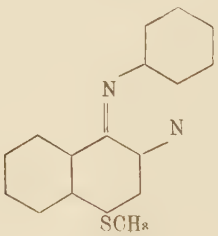
XLV.



Zunächst bildet sich wahrscheinlich die Nitrosoverbindung (XLIII), die unter dem Einfluss der wasserhaltigen Ameisensäure die Dimethylamidogruppe hydrolytisch abspaltet und in das Naphtolderivat (XLIV) sowie Dimethylamin übergeht. Das Nitrosonaphtol (XLIV) lagert sich nun in das isomere Monoxim des 4-Sulfmethyl-1,2-Naphtochinons um, das bei der Hydrolyse Hydroxylamin und das β-Naphtochinonderivat (XLII) liefert.

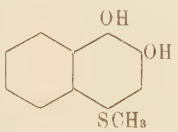
Mit o-Phenylendiamin reagiert das Chinon (Formel XLII) in normaler Weise unter Bildung des unsymetrischen Phenonaphtazinderivates (XLVI).

XLVI.



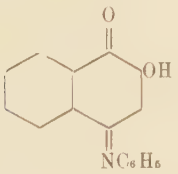
Bei der Reduktion mit Zinnchlorür liefert das 4-Sulfmethyl-1,2-Naphtochinon das zugehörige Hydrochinon (XLVII).

XLVII.

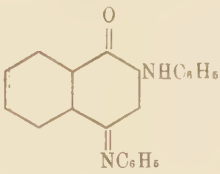


Das 4-Sulfmethyl-1,2-naphtochinon zeigt besonders nach einer Richtung ein auffallendes Verhalten: es spaltet sehr leicht die Sulfmethylgruppe ab und geht in schwefelfreie Derivate des β-Naphtochinons über. Lässt man z. B. Anilin in kalter, alkoholischer Lösung auf das 4-Sulfmethyl-1-2-naphtochinon einwirken, so erhält man das schon von Zincke beschriebene Naphtochinonmonanild[1]) (XLVIII). Nimmt man die Reaktion in der Wärme vor, so wird noch ein zweiter Anilinrest aufgenommen und es entsteht das ebenfalls von Zincke beschriebene Naphtochinondianilid[2]) (XLIX).

XLVIII.



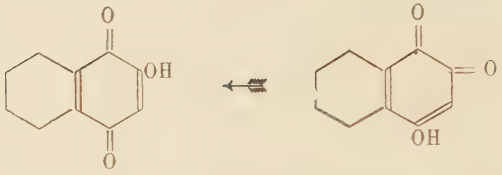
XLIX.



Auch durch Behandeln des Chinons mit Alkalien kann die Sulfmethylgruppe abgespalten werden, und zwar in Form von Methylmerkaptan; zugleich bildet sich ein alkalilöslicher Körper, der als 2-Oxy-1-4-naphtochinon[3]) (L) erkannt wurde. Hierdurch kennzeichnet sich der Prozess als eine Hydrolyse; das zunächst entstehende 4-Oxy-1-2-naphtochinon (LI) lagert sich in die beständigere parachinoïde Verbindung (L) um.

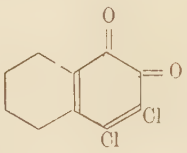
1) Zincke, Ber. 15.481.
2) Zincke, Ber. 14.1496.
3) Zincke und Schmidt, Ber. 27. 2759.

L. LI.



Schliesslich wurde noch die Einwirkung von Chlor in Eisessiglösung auf das 4-Sulfmethyl-1-2-naphtochinon untersucht. Auch hier wurde die Entstehung eines schwefelfreien Produktes beobachtet. Es war mit 3-4-Dichlor-1-2-naphtochinon[1]) (LII) identisch. Der schwefelhaltige Rest war der Oxydation anheim gefallen.

LII.

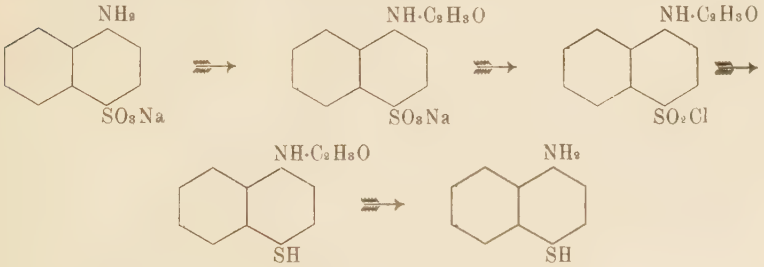


1) Zincke, Ber. 14. 1496.

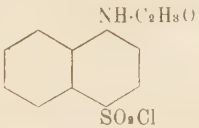
Experimenteller Teil.

I. 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan und Umwandlungsprodukte.

Zur Darstellung des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans geht man vom naphthionsauren Natrium aus, welches nach dem Acetylieren in das Sulfochlorid übergeführt wird. Dieses reduziert man zum Merkaptan und spaltet schliesslich die Acetylgruppe ab. Die folgenden Formeln veranschaulichen diese Umwandlungen.



1-Acetamidonaphtalin-4-sulfosäurechlorid.



Dieses Sulfosäurechlorid ist bereits von Schroeter[1]) aus dem Acetylnaphthionat dargestellt worden. Zu seiner Bereitung in

1) Schroeter, Ber. 39. 1564.

grösserem Massstabe verfährt man zweckmässig folgendermassen: In einer geräumigen Schale verreibt man 200 g Acetnatriumnaphthionat [1]) mit 250 g Phosphorpentachlorid. Unter starker Salzsäureentwicklung und Erwärmung verflüssigt sich das Gemisch. Nach etwa einer halben Stunde wird das Reaktionsprodukt, das in diesem Zeitraum zuweilen erstarrt, in Eis eingetragen, um die Phosphorchloride zu zersetzen. Dabei scheidet sich das 1-Acetamidonaphtalin-4-sulfochlorid als weisses, sandiges Pulver aus, das nach zweimaligem Dekantieren mit Wasser abgesaugt und an der Luft getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt 70 % der berechneten.

Das Sulfochlorid kann aus Eisessig oder Essigester umkristallisiert werden; aus ersterem erhält man es in glasglänzenden Kristallen, aus letzterem in Blättchen. Nach meiner Beobachtung schmilzt es bei 172° unter Zersetzung, während Schroeter hierfür keine Angabe macht. In Eisessig ist es in der Hitze löslich, in Benzol, Benzin, Äther und Essigester weniger. Von Alkohol wird es ziemlich leicht aufgenommen, erleidet jedoch dabei eine Veränderung.

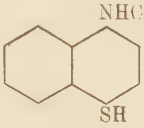
0.2306 g Substanz lieferten 0.1877 g $BaSO_4$.
0.2167 g „ „ 0.1123 g AgCl.

Berechnet für $C_{12}H_{10}NSO_2Cl = 283.60$.	
S = 11.30	11.18
Cl = 12.50	12.81.

Zur näheren Charakterisierung habe ich das Sulfochlorid in das bereits von Schroeter (loc. cit.) erhaltene Anilid verwandelt. Seine Eigenschaften waren dieselben, wie sie Schroeter beschreibt. Aus Alkohol kristallisiert es in Blättchen, die bei 231° schmelzen.

1) Zur Darstellung des Acetnatriumnaphthionates schreibt Schroeter trocknes Natriumnaphthionat vor; die Darstellung gelingt aber bedeutend besser, wenn das kristallwasserhaltige Salz verwandt wird. 300 g Naphthionat erwärmt man mit 500 g Essigsäureanhydrit einen Tag lang in einer bedeckten Schale auf dem Wasserbad. Am folgenden Tag trocknet man bei 100°, bis die Masse zu einem staubfeinem Pulver zerfällt.

1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan.



Das lufttrockene Sulfochlorid wurde ohne weitere Reinigung in das Merkaptan übergeführt. In einem geräumigen Rundkolben übergiesst man 50 g Sulfochlorid mit 250 ccm Alkohol und setzt etwa 2 ccm conc. Salzsäure zu. Darauf trägt man unter häufigem Umschwenken 80 g Zinkstaub (etwa 70 %) in der folgenden Weise ein: Anfänglich gibt man nur eine kleine Menge zu, wobei der starken Erwärmung durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser begegnet wird. Während dieser Operation soll die Temperatur nicht über 35° steigen. Ist etwa die Hälfte des Zinkstaubs verbraucht, so lässt man 50 ccm konzentrierte Salzsäure zulaufen, wodurch sich die dickbreiige Masse grösstenteils löst; eine weitere Kühlung ist nun nicht mehr nötig. Jetzt erhitzt man den Kolben etwa eine halbe Stunde lang am umgekehrten Kühler auf dem Wasserbad und gibt den Rest des Zinkstaubs in einigen Portionen sowie noch 50 ccm Salzsäure zu. Häufig beobachtet man bei diesem letzten Teile der Reduktion unter heftigem Aufsieden der Flüssigkeit eine massenhafte Ausscheidung gelblicher Kristallnädelchen, die sich als pp'-Diacetylaminodinaphtyldisulfid (vergl. später) erwiesen. Bei Zugabe von Zinkstaub geht es bald in Lösung. Die Reduktion ist als beendet zu betrachten, wenn eine herausgenommene Probe klar alkalilöslich ist. Nun wird vom unverbrauchten Zinkstaub abfiltriert und die alkoholische Flüssigkeit in ein Liter Wasser gegossen, wobei sich das 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan in dicken, weissen Flocken abscheidet. Die Ausbeute beträgt 75–80 % der Theorie, auf Sulfochlorid berechnet. In der wässrigen Flüssigkeit sind nur geringe Mengen des Merkaptans gelöst, die durch Zugabe von Ferrichlorid oder Wasserstoffsuperoxyd als Disulfid zur Abscheidung gebracht werden können, jedoch wurde wegen der verhältnismässig leichten Zugänglichkeit des Materials von einer Aufarbeitung der Mutterlaugen abgesehen.

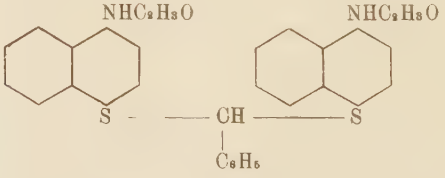
Das 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan ist leicht löslich in heissem Eisessig, ziemlich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, etwas schwerer in Chloroform und Essigester, wenig in Benzol, Äther, Benzin und Petroläther. Aus Alkohol kristallisiert es in schwach gelblichen Nadeln, aus Eisessig, Chloroform oder Essigester in kaum gefärbten Nadeln, die sich zu Blättchen zusammenlegen. Es schmilzt bei 173°.

0.2061 g Substanz gaben 0.4992 g CO_2 und 0,0947 g H_2O.
0.1793 g „ „ 0.1944 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NSO = 217.15$.	
C = 66.01	66.06
H = 5.08	5.14
S = 14.88	14.96.

Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure geht das 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan mit gelber Farbe in Lösung und wird dabei in das Disulfid verwandelt, wobei die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert wird. Bei der Oxydation mit Ferrichlorid und Wasserstoffsuperoxyd entsteht, wie oben schon gesagt wurde, gleichfalls das Disulfid. Chlor und Brom bewirken die Bildung der entsprechenden Merkaptanhalogenide, über die später noch ausführlich berichtet werden soll. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung (vergl. später), und bei der Einwirkung von Bittermandelöl eine merkaptolartige Verbindung, die hier kurz beschrieben werden soll.

Einwirkung von Benzaldehyd auf 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan.



Man vermischt eine alkoholische Lösung von 2 g 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan mit 0,5 g Benzaldehyd und gibt nach kurzem Stehen etwa das gleiche Volumen Wasser zu.

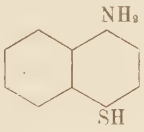
Das Kondensationsprodukt scheidet sich in haarfeinen weissen Nädelchen ab, und die Flüssigkeit erstarrt bald zu einem dicken Kristallbrei. Zweimal aus Alkohol umkristallisiert wird die Verbindung in mikroskopischen verfilzten Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure sich in eine feinkörnige Masse verwandeln und nach vorangehendem Erweichen bei 93° schmelzen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Benzaldehydverbindung mit blutroter Farbe und geht dabei in p p'-Diacetylamidodinaphtyldisulfid über. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge geht sie als Alkalisalz des Merkaptans unter Abgabe von Benzaldehyd in Lösung. Sie löst sich in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol leicht, in Benzol und Benzin ziemlich schwer.

0.1380 g Substanz gaben 0.1305 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{31}H_{26}N_2S_2O_2$ = 522.26.

S = 12.28 12.08

1-Aminonaphtalin-4-merkaptan.



Das Merkaptan lässt sich in Form seines salzsauren Salzes leicht aus dem soeben beschriebenen 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan darstellen. 50 g Acetylverbindung erhitzt man auf dem siedenden Wasserbad mit 250 ccm Alkohol und setzt allmählich 100 ccm konzentrierte Salzsäure zu, wobei die Acetylverbindung in Lösung geht. Zweckmässig bringt man einige Stücke granuliertes Zink in den Kolben, um der sonst leicht eintretenden Oxydation zu begegnen. Nach ungefähr einer halben Stunde beginnt die Abscheidung des salzsauren 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans in kleinen, mattglänzenden Nadeln; sie ist in einer Stunde vollständig geworden. Nun lässt man erkalten und saugt ab. Um aus dem Salz die freie Base zu gewinnen, verreibt man es mit Äther und schüttelt es mit der nötigen Menge Ammoniakwasser oder Natriumacetat-

lösung durch, wobei die Aminoverbindung von dem Äther aufgenommen wird. Sie bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als braungelbes Öl zurück, das beim Abkühlen leicht grobkristallinisch erstarrt.

In gut kristallisiertem Zustande, jedoch mit geringerer Ausbeute, kann man das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan aus dem salzsauren Salz nach dem folgenden Verfahren bereiten: Man erwärmt 5 g desselben mit 50 ccm Alkohol und fügt eine Lösung von 1 g Schwefelnatrium oder Natriumhydroxyd in möglichst wenig Alkohol hinzu, worauf Zersetzung unter Abscheidung von Chlornatrium erfolgt. Beim langsamen Erkalten des Filtrats erhält man das Merkaptan in gelben, lichtbrechenden Nadeln. Versetzt man die alkoholische Lauge vorsichtig mit Wasser, so kann noch eine kleinere Menge in kleinen, flimmernden, gelben Blättchen erhalten werden.

Das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan schmilzt bei 91—93°. Es ist in Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Äther, Chloroform und Aceton leicht löslich, ziemlich leicht in Benzol, schwer dagegen in Benzin und Petroläther. Zur Analyse wurde es bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

0.1130 g Substanz gaben 0.1513 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{10}H_9NS = 175.14$.
S = 18.31 18.38.

Die Salze des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans zeichnen sich durch ihre schwere Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren aus. Der Grund hierfür ist in der hydrolytischen Spaltung zu suchen; die basischen Eigenschaften der Amidogruppe sind durch den Eintritt des sauren Merkaptanrestes vermindert worden.

Das salzsaure Salz des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans entsteht, wie schon erwähnt wurde, bei der Verseifung des 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptans mit alkoholischer Salzsäure. In farblosen Nadeln erhält man es beim Versetzen einer heissen Lösung der freien Base mit wenig konzentrierter Salzsäure. Es schmilzt bei 240° unter Verkohlung. In heissem Wasser löst es sich nur sehr wenig; infolge der hydrolytischen Spaltung

reagiert die Lösung stark sauer. In Methyl- und Äthylalkohol ist es gleichfalls schwer löslich, etwas leichter in siedendem Eisessig.

0.1457 g Substanz gaben 0.0963 g AgCl und 0.1610 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{10}H_{10}NSCl = 211.60$.	
Cl = 16.75	16.57
S = 15.15	15.38.

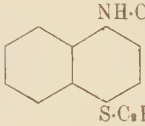
Das schwefelsaure Salz des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans erhält man beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit wenig verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich in unregelmässig begrenzten, schwach gelblichen Blättchen ab, die sich zu Rosetten vereinigen. In Wasser löst es sich fast garnicht, sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol und Eisessig.

In kristallisiertem Zustand lässt sich das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan unverändert aufbewahren. Durch den Luftsauerstoff wird es in alkalischer Lösung rasch zum Disulfid oxydiert. Momentan und unter bedeutender Wärmeentwicklung erfolgt die Oxydation der alkalischen Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd. Versetzt man eine alkoholische Lösung des Merkaptans mit einer Lösung von Jod in Alkohol, so beobachtet man bei tropfenweissem Zusatz des Oxydationsmittels zunächst eine hellgelbe Fällung; hierbei verschwindet die braune Farbe der Jodlösung. Bei weiterer Einwirkung verwandelt sich der gelbe Niederschlag in eine kristallinische schwarze Masse, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Tetrachloräthan, unlöslich ist. Beim Erwärmen im Röhrchen gibt der Körper leicht Jod ab und verwandelt sich in ein braunes Harz. Von Zinnchlorür wird er nur langsam angegriffen und in ein gelbweisses schwerlösliches Produkt übergeführt.

Eine eigenartige Zersetzung erleidet das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan bei der Destillation im luftverdünnten Raum. In komplizierter Reaktion verwandelt es sich unter Verlust der Merkaptangruppe zum Teil in α-Naphtylamin. Nach längerem, starkem Schäumen geht bei 178° und etwa 15 mm Quecksilberdruck ein schwach gelb gefärbtes Öl von unangenehmem Geruch über. In der Vorlage erstarrt es rasch zu einer harten blättrigen Masse, die bei 50° schmilzt. Die Substanz

erwies sich als eine schwefelfreie Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz in Nadeln, resp. perlmutterglänzenden Blättchen kristallisierten. Mit Natriumnitrit konnten die Salze in der üblichen Weise diazotiert werden. Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht, lieferte die Base eine Acetylverbindung, die aus Wasser, in dem sie schwer löslich ist, umkristallisiert wurde. Die Acetylverbindung bildete seidenglänzende Nadeln und schmolz bei 148°. Sie war identisch mit 1-Acetnaphtalid anderer Herkunft. Die Ausbeute an 1-Naphtylamin betrug 15% des angewandten 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans.

Acetylverbindungen. Das 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan kann, wie leicht ersichtlich ist, drei Acetylverbindungen bilden. Zwei habe ich darstellen können: eine Monoacetylverbindung, die oben beschrieben wurde, und eine Diacetylverbindung:

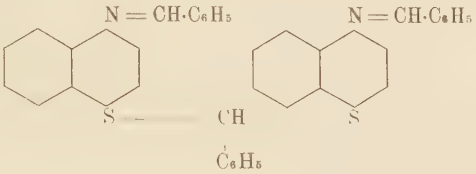


Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan oder dessen Monoacetylverbindung entsteht die Diacetylverbindung. Man kocht 2 g 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan mit 5 ccm Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat kurze Zeit auf und zersetzt nach dem Abkühlen das unverbrauchte Essigsäureanhydrid durch Wasser. Das Reaktionsprodukt wird nach dem Trocknen in Benzol gelöst; beim Abkühlen erhält man es in undeutlichen, fast weissen Kristallen, die nach dem Trocknen ein lockeres, weisses Pulver bilden. Es schmilzt bei 152°. In den organischen Lösungsmitteln ist die Diacetylverbindung meist leicht löslich, mit Ausnahme von Äther, Benzin und Petroläther. Sehr schwer löst es sich in siedendem Wasser.

0.1576 g Substanz gaben 0.1426 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{14}H_{13}NSO_2 = 259.17$.
S = 12.37 12.42.

Einwirkung von Benzaldehyd. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan treten zwei

Moleküle desselben mit drei Molekülen Aldehyd in Reaktion. Man erhält die folgende Verbindung:

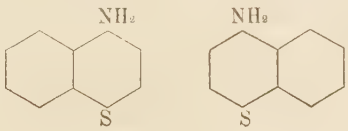


Die Bildung des Benzaldehydkörpers vollzieht sich sehr leicht beim Vermischen alkoholischer Lösungen von 2 g 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan und 1 g Benzaldehyd. Das Produkt scheidet sich bald in fein kristallinischem Zustand ab und stellt nach dem Absaugen ein intensiv gelbes Pulver dar. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wird es in mikroskopisch kleinen, gelben Kristallen erhalten und schmilzt bei 68°. Es löst sich leicht in Benzol, Chloroform, Äther und Eisessig, schwerer in Benzin, Methyl- und Äthylalkohol.

0.1506 g Substanz gaben 0.1140 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{41}H_{30}N_2S_2 = 614.37$.
S = 10.44 10.41.

Die Benzaldehydverbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe. Erwärmt man sie mit verdünnter Natronlauge, so geht sie in Lösung und es wird Benzaldehyd abgespalten, der sich durch den Geruch bemerkbar macht. Verdünnte Salzsäure bewirkt bereits in der Kälte Zersetzung unter Abscheidung von Bittermandelöl. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen, die an den beiden an anderer Stelle beschriebenen Benzaldehydverbindungen gemacht wurden, kann man annehmen, dass die Säure die Anilgruppen, Alkali dagegen die Merkaptolgruppe angreift.

pp′-Diaminodinaphtyldisulfid.



Die bei der Darstellung des 1-Aminonaphtalin-4-merkaptans abfallende alkoholische Mutterlauge versetzt man in der Kälte mit 30% Wasserstoffsuperoxyd, bis keine weitere Farbvertiefung erfolgt und sich Sauerstoff zu entwickeln beginnt. Nach kurzem Stehen fällt man pp'-Diaminodinaphtyldisulfid mit Wasser aus und trocknet es nach dem Absaugen auf Thon. Sehr glatt gelingt auch die Darstellung des Disulfids aus der alkalischen wässrigen Lösung des Merkaptans mit 30% Wasserstoffsuperoxyd. Das nach einer dieser beiden Methoden erhaltene Produkt wird zur Reinigung in 100 Teilen heissem Äthylalkohol gelöst und mit 100 Teilen kochendem Wasser versetzt. Nach dem Abkühlen scheidet sich das pp'-Diaminodinaphtyldisulfid in messingglänzenden Nädelchen ab, die bei 168° schmelzen. In heissem Eisessig ist es ziemlich leicht löslich, schwer in Äthyl- und Methylalkohol sowie Benzol, kaum in Äther, Benzin und Petroläther. Aus den heiss gesättigten Lösungen des Disulfids erfolgt beim Erkalten keine Kristallisation, weshalb die alkoholische Lauge mit Wasser verdünnt werden musste.

0.1298 g Substanz gaben 0.1746 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2S_2 = 348.26$.
S = 18.41 18.44.

Versetzt man eine Lösung des Disulfids in Eisessig in der Hitze mit wenig konzentrierter Salzsäure, so verschwindet die gelbe Farbe und das salzsaure Salz kristallisiert in kleinen, weissen Nadeln aus. In Wasser ist es sehr schwer löslich und wird durch viel Wasser hydrolytisch gespalten.

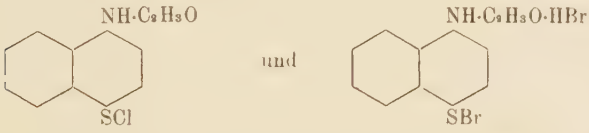
Das schwefelsaure Salz, durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure in gleicher Weise hergestellt, wurde in sehr kleinen, glänzenden Blättchen erhalten; es ist noch schwerer löslich als das salzsaure Salz.

Diacetylverbindung. Man erhitzt das pp'-Diamidodinaphtyldisulfid mit dem zwei- bis dreifachen Gewicht Essigsäureanhydrid zum Sieden. Unter heftigem Aufwallen der Flüssigkeit scheidet sich die Diacetylverbindung ab. Sie ist licht schwefelgelb gefärbt und in allen Lösungsmitteln kaum löslich, mit Ausnahme von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Tetrachloräthan, von denen sie in geringem Masse aufgenommen

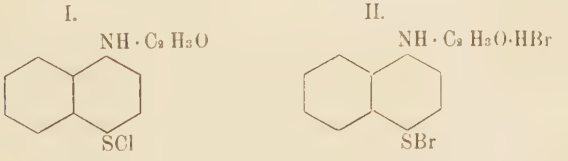
wird. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man die Diacetylverbindung in mikroskopisch kleinen verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 265°. Der gleiche Körper scheidet sich bei der Reduktion des 1-Acetamidonaphtalin-4-sulfosäurechlorids mit Zinkstaub und Salzsäure aus der alkoholischen Flüssigkeit in feinen, hellgelben Nädelchen ab, die bei weiterer Reduktion in das acetylierte Merkaptan übergehen. Aus letzterem konnte das Diacetyldisulfid in alkalischer Lösung durch Luftsauerstoff oder Wasserstoffsuperoxyd rückwärts erhalten werden. Schliesslich entsteht dieselbe Verbindung auch noch bei einer grösseren Anzahl von Umwandlungen der im folgenden Kapitel beschriebenen Merkaptanhalogenide des 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptans. Die nach diesen vier verschiedenen Methoden erhaltene Körper erwiesen sich identisch.

0.1590 g Substanz gaben 0.1733 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{24}H_{20}S_2N_2O_2 = 432.29$.
S = 14.83 15.01.

Einwirkung von Chlor und von Brom auf Acetamidonaphtalin-4-merkaptan.



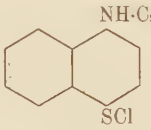
Bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf das 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan entstehen Verbindungen, die zu der Klasse der Merkaptanhalogenide[1]) gehören. Nimmt man die Reaktion in indifferenten Lösungsmitteln vor, so entstehen die beiden folgenden Körper:



1) Zincke, Ber. 44. 769 (1911).

Leider glückte es nicht, sie in analysenreiner Form abzuscheiden, doch lassen ihre Umwandlungsprodukte keinen Zweifel an ihrer Konstitution obwalten. Auffallend ist die Addition von Bromwasserstoff an die Verbindung II.[1]) Bei Einwirkung von überschüssigem Brom auf Verbindung II, wird die Schwefelgruppe abgespalten und durch Halogen ersetzt, eine Reaktion, die schon von Zincke und Kempf[2]) beobachtet worden ist.

1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptanchlorid.



Man suspendiert 2 g 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptan in 20 ccm trocknem Chloroform oder 30 ccm Schwefelkohlenstoff und leitet unter Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch ein Molekül getrocknetes Chlor ein, das man aus Salzsäure und der berechneten Menge Kaliumpermanganat herstellt. Zunächst färbt sich das Merkaptan an der Eintrittsstelle des Chlors intensiv gelb und es erfolgt hier Lösung. Schüttelt man nun das Gefäss um, so erstarrt plötzlich die ganze Masse, und die gelbe Farbe verschwindet. Das gebildete Merkaptanchlorid hat mit dem unverändert gebliebenen Merkaptan unter Bildung des sehr schwer löslichen pp'-Diacetaminodinaphtyldisulfid reagiert. Letzteres geht beim Einleiten des Chlors allmählich mit gelber Farbe in Lösung. Verdunstet man dieselbe im Vakuum, so hinterbleibt ein braungelbes Öl, das nach einiger Zeit von selbst, rascher jedoch beim Anreiben mit Benzin, kristallin erstarrt. Lange darf man jedoch das 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptanchlorid nicht mit Benzin in Berührung lassen, da es sonst unter kräftiger Entwicklung von Salzsäure in das Disulfid übergeht. Eine weitere Reinigung konnte nicht erzielt werden, und das erhaltene Produkt wurde nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum zur Analyse verwandt.

1) Vergl. die Einleitung.
2) Kempf, Inaug.-Diss. Marburg 1910.

Es ist ein hellgelbes Pulver, das sich leicht in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff mit intensiv gelber Farbe löst. Weniger leicht löst es sich in Äther, kaum in Benzin.

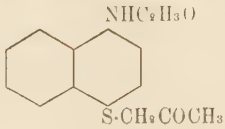
0.1484 g Substanz gaben 0.0921 g und 0.1257 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}ONSCl = 251.60$.		
S	= 12.74	11.63
Cl	= 14.09	15.34.

Auch durch Einwirkung von Chlor auf das Disulfid unter den gleichen Bedingungen wurde das gleiche Merkaptanchlorid erhalten.

Das am Schwefel gebundene Chloratom zeigt eine grosse Reaktionsfähigkeit. Versetzt man die Chloroformlösung des Merkaptanchlorids mit Alkohol, Eisessig oder Ameisensäure, so erfolgt rasch Entfärbung, und es wird unter Salzsäureentwicklung das oben beschriebene Disulfid gebildet, das bei 265° schmilzt und sich durch seine Schwerlöslichkeit auszeichnet. Auch beim Eingiessen der Chloroformlösung in Aceton verschwindet die gelbe Farbe des Chlorids. Dass sich hierbei jedoch nicht das Disulfid gebildet hat, geht aus der leichten Löslichkeit des entstandenen Körpers hervor, der beim Verdunsten der Flüssigkeit als bräunliche, zähe Masse zurückbleibt und beim Anreiben mit Wasser kristallinisch wird. Das Reaktionsprodukt kann durch mehrfache Reinigung mit Methylalkohol schliesslich fast ganz entfärbt werden und bleibt beim Verdunsten einer Lösung in Essigester als weisse, sandige Masse zurück, die bei 155—160° unscharf schmilzt.

Nach in anderen Reihen gemachten Erfahrungen muss dem so erhaltenen Körper die folgende Formel zukommen:



Zum Vergleich wurde versucht, aus dem 1-Acetamino-naphtalin-4-merkaptan und Chloraceton zu demselben Körper zu gelangen. Dies traf auch in der Tat zu.

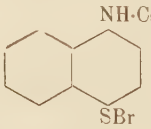
1-Acetaminonaphtyl-4-acetonylsulfid (Formel oben). In eine Lösung von 5 g Acetaminonaphtalin-4-merkaptan in 100 ccm stark verdünnter Natronlauge tropft man unter Umrühren 2,5 g Monochloraceton. Der ausgeschiedene, schwach gelbe Niederschlag wird nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon aus Alkohol umkristallisiert, wobei man das Sulfid in kleinen Blättchen erhält. Die Ausbeute erreicht beinahe die berechnete Menge (6,4 g).

Das 1-Acetaminonaphtyl-4-acetonylsulfid bildet fast weisse Blättchen, die bei 163° schmelzen. In heissem Eisessig ist es leicht löslich, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, in Chloroform, Benzol und Benzin wenig, in Äther kaum. In wasserfreiem Aceton ist es ziemlich schwer löslich, in wasserhaltigem dagegen bedeutend leichter.

0.1624 g Substanz gaben 0.1399 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{15}H_{15}NSO_2 = 273.18$.
S = 11.74. 11.83.

Das auf diesem Wege dargestellte 1-Acetaminonaphtyl-4-acetonylsulfid erwies sich identisch mit dem aus 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptanchlorid erhaltenen Körper. Eine Mischprobe der bei 155—160° und 163° schmelzenden Produkte zeigte keine Schmelzpunktsdepression, sondern schmolz bei 155—160°.

1-Hydrobromacetylaminonaphtalin-4-merkaptanbromid.



Bei der Darstellung dieses Merkaptanhalogenides müssen die gleichen Reaktionsbedingungen eingehalten werden, wie sie für die Chlorverbindung erforderlich waren. Vor allem muss ein Überschuss von Brom vermieden werden, da sonst der Schwefel abgespalten und durch Brom ersetzt wird.

Man verreibt 2 g 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan mit 20 ccm Schwefelkohlenstoff zu einem gleichmässigen Brei und

gibt, nachdem im Kältegemisch gut abgekühlt worden ist, 0,5 ccm Brom, in 5 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, langsam unter Umrühren zu. Ohne dass man eine Bromwasserstoffentwicklung bemerkt, verschwindet die Farbe des Broms völlig, und das Merkaptan verwandelt sich in einen gelben kristallinen Körper. Hat das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde in der Kältemischung gestanden, so saugt man ab, wäscht mehrmals mit Schwefelkohlenstoff nach und trocknet im Vakuum.

Das 1-Hydrobromacetylaminonaphtalin-4-merkaptanbromid bildet ein eigelbes kristallines Pulver, das nicht umkristallisiert werden konnte. In Alkohol und Eisessig löst es sich unter Zersetzung, in Benzol, Benzin, Petroläther, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich, nur von Tetrachloräthan wird es bei vorsichtigem Erwärmen in geringer Menge mit rotgelber Farbe aufgenommen. Bei mehrtägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure wird reichlich Bromwasserstoff abgespalten und es verwandelt sich eine orange gefärbte Masse.

0.1538 g Substanz gaben 0.1436 g AgBr und 0.1080 g $BaSO_4$.

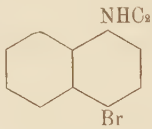
Berechnet für $C_{12}H_{11}ONSBr_2 = 377.08$.	
Br = 42.41	39.71
S = 8.50	9.64.

Da die Analyse auf den Eintritt von zwei Atomen Brom hindeutet, so wurde versucht, ihre Stellung im Molekül zu ermitteln. Es gelang zu beweisen, dass das eine Bromatom am Schwefel gebunden war, während das andere am stickstoffhaltigen Rest stand. Dass kein Brom in den Naphtalinkern eingetreten war, ging aus dem Verhalten des Körpers gegen Alkalien hervor: er lieferte das schon beschriebene pp'-Diacetaminodinaphtyldisulfid. Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure geht das Merkaptanbromid unter kräftiger Bromwasserstoffentwicklung in Lösung: der an der Acetylamidogruppe addierte Bromwasserstoff wird in Freiheit gesetzt. Lässt man in Schwefelkohlenstoffsuspension Brom im Überschuss einwirken, so wird unter Ersatz der Schwefelgruppe durch Brom das Hydrobromid des 4-Brom-1-acetnaphtalids gebildet.

Bei sämtlichen Versuchen, das Bromatom durch andere Reste zu ersetzen, wurde Disulfid erhalten. Z. B. lieferte es beim Kochen einer Suspension in Benzol mit α-Naphtol, Anilin und Dimethylanilin unter starker Bromwasserstoffentwicklung das Disulfid vom Schmelzpunkt 265°. Zum gleichen Resultat führte die Einwirkung von Silberacetat in essigsaurer Lösung. Da beim Behandeln des Merkaptanbromids mit Benzol in der Wärme kein Bromwasserstoff auftritt, so waren die reaktionsfähigen Körper für die Umwandlung in Disulfid verantwortlich zu machen; das Merkaptanbromid hatte also bromierend gewirkt. In der Tat war das verwandte α-Naphtol zum Teil halogenhaltig geworden.

Einwirkung von überschüssigem Brom auf 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan.

Wie im Vorstehenden schon mehrfach angedeutet wurde, wird durch einen Überschuss von Brom die Merkaptangruppe abgespalten und durch Brom ersetzt. Hierbei wird das Hydrobromid des 4-Brom-1-Acetnaphtalids erhalten. Ihm kommt die folgende Formel zu:



Zu einer Suspension von 2 g 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan in 10 ccm Chloroform gibt man 1 ccm (= 3,2 g) Brom in wenig Chloroform gelöst unter Wasserkühlung. Der anfänglich sich ölig abscheidende Körper wird im Verlaufe einer halben Stunde bei häufigem Durchrühren kristallin. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit Chloroform stellt er ein hellgelbes, sandiges Pulver dar, das zu weiterer Reinigung aus viel heissem Eisessig umkristallisiert wird.

Hierbei erhält man das Hydrobromid des 4-Brom-1-Acetnaphtalids in strohgelben Nadeln, die bei 180—200° erweichen und sich bei 205° unter starkem Schäumen und reichlicher Bromwasserstoffentwicklung zersetzen. Es löst sich schwer

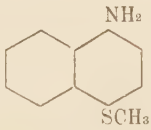
in Eisessig, noch weniger in Alkohol. In den indifferenten Mitteln löst es sich gar nicht auf, auch wird beim Kochen mit jenen keine Säure abgespalten, in Übereinstimmung mit dem Befund beim Hydrobromid des 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptanbromids (vergl. vorher).

0.1300 g Substanz gaben 0,1390 g AgBr.
Berechnet für $C_{12}H_{11}NOBr_2$ = 345.02.
Br = 46.35 45.50.

Gibt man zu einer Suspension des Hydrobromids in Alkohol, Eisessig oder Aceton die nötige Menge Natriumacetatlösung. Ammoniak oder Anilin, so erfolgt augenblicklich Lösung. Nach dem Verdünnen mit Wasser kristallisiert das 4-Brom-1-acetnaphtalid in feinen, rein weissen Nädelchen aus. Es schmilzt bei 193° und zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Durch Verseifen mit alkoholischem Kali im siedenden Wasserbad kann es in das bei 102° schmelzende 4-Brom-1-nathylamin übergeführt werden.

0.1761 g Substanz gaben 0.1260 g AgBr.
Berechnet für $C_{12}H_{10}NOBr$ = 264.05.
Br = 30.28 30.45.

II. 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid und Derivate.



Das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid wird durch Abspalten der Acetylgruppe aus dem 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid bereitet, das im folgenden Kapitel beschrieben wird. In einem Literkolben erhitzt man 50 g Acetylverbindung mit 500 ccm Alkohol zum Sieden und fügt 100 ccm Salzsäure in Mengen von je 25 ccm im Laufe einer Stunde zu. Die Acetylverbindung geht dabei völlig in Lösung, und noch bevor die Salzsäure ganz zugegeben ist, beginnt die Abscheidung des salzsauren 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids in kleinen, flachen,

fast weissen Nadeln. Nach dem Erkalten wird abgesaugt und das Salz ohne weitere Reinigung in die freie Base verwandelt.

Man übergiesst 50 g des salzsauren Salzes mit 200 ccm Alkohol und setzt in der Wärme solange 30% Kalilauge zu, bis es sich unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt hat und in Lösung gegangen ist. Das Filtrat wird in der Kälte langsam mit dem fünffachen Volumen Wasser verdünnt, wobei sich die Base in langen, meist rötlich gefärbten Nadeln abscheidet. Zur Reinigung wird sie aus Benzin umkristallisiert. Hierbei muss beachtet werden, dass man die Kristallisation erst bei 35° beginnen lassen darf, da die Substanz oberhalb dieser Temperatur ölig ausfällt. Die Kristallausscheidung wird durch Einstellen des Gefässes in eine Kältemischung vervollständigt.

Das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid kristallisiert in langen, farblosen Nadeln, die bei 54° schmelzen. In Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform, Aceton und Äther ist es leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, ziemlich schwer in Benzin; in Wasser löst es sich nicht erheblich. Die Lösungen zeigen eine blaue Fluoreszenz und scheiden bei mehrtägigem Stehen einen schwarzblauen Körper in geringer Menge ab. Unter dem Einfluss des Lichtes färben sich die Kristalle violett, ähnlich wie das Naphtylamin.

0.1435 g Substanz gaben 0.3656 g CO_2 und 0.0771 g H_2O.
0.1096 g „ „ 0.1362 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NS = 189.15$.	
C = 69.78	69.49
H = 5.86	6.01
S = 16.95	17.06.

Salze. Versetzt man eine verdünnte Lösung des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids in Alkohol in der Wärme mit verdünnter Schwefelsäure, so kristallisiert alsbald das schwefelsaure Salz in dünnen Blättchen aus. In Wasser, Alkohol und Eisessig ist es kaum löslich.

Das salpetersaure Salz wird bereitet, indem man in eine alkoholische Lösung der Base einige Tropfen Salpetersäure (1,4), mit etwa 5 Teilen Alkohol verdünnt, einfliessen lässt.

Nach kurzem Stehen kristallisiert das Salz in schönen farblosen Blättchen aus.

Das chromsaure Salz, durch Zugabe von Kaliumbichromatlösung zu der alkoholischen Lösung der Base hergestellt, ist ein gelber Niederschlag, der jedoch sehr veränderlich ist und über braun bald in schwarz übergeht.

Wie schon erwähnt wurde, entsteht das salzsaure Salz bei der Verseifung des 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfids durch alkoholische Salzsäure. Bereits in der Wärme kristallisiert es in fast weissen, flachen Nadeln aus. Löst man diese unter Zusatz von essigsaurem Natrium in heissem Eisessig und gibt zu dem Filtrat ein Zehntel seines Volumens konzentrierte Salzsäure, so erhält man das Chlorid in grossen, glänzenden Blättern. In säurefreiem Wasser wird es stark hydrolisiert und ist daher kaum löslich, etwas mehr in etwa halbnormaler Salzsäure. In heissem Eisessig oder Alkohol löst es sich nur sehr wenig auf.

0.1547 g Substanz gaben 7.9 ccm Stickstoff bei 16° und 763 mm Druck.
0.1368 g „ „ 0.1416 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{12}NSCl = 225.62$.

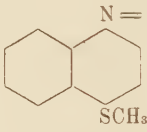
N =	6.20	6.06
S =	14.21	14.21.

Gegen Oxydationsmittel ist das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid ziemlich empfindlich. Versetzt man eine methylalkoholische Lösung desselben mit Eisenchlorid, so fällt ein tiefgrüner Niederschlag aus, und es tritt ein widerlicher Geruch auf. Gibt man zu der Lösung der Base in Alkohol oder Eisessig Bromwasser, so erhält man zunächst eine dunkelbraune Lösung, aus der bei weiterem Zusatz von Bromwasser ebenfalls ein grüner Niederschlag ausfällt. Dabei macht sich der gleiche, unangenehme Geruch bemerkbar. Perhydrol in Eisessig erzeugt tiefdunkelrote Lösungen, aus denen jedoch keine definierbaren Produkte erhalten werden konnten.

Die Diazotierung des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids bot anfänglich Schwierigkeiten, schliesslich gelang sie jedoch mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung ausgezeichnet. Die Diazoverbindung verhält sich in mancher Beziehung anormal, hierüber soll an späterer Stelle eingehend berichtet werden.

Mit Essigsäureanhydrid liefert die Base eine charakteristische Acetylverbindung, die auch durch Methylieren des 1-Acetamidonaphtalin-4-merkaptans in alkalischer Lösung durch Dimethylsulfat erhalten wird, und die das Ausgangsmaterial einer grösseren Anzahl von Körpern bildet. Bei der Einwirkung von Benzaldehyd entsteht, wie zu erwarten war, eine Schiff'sche Base; sie soll hier kurz beschrieben werden.

Einwirkung von Benzaldehyd auf 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid.



Im Anschluss an die Kondensationsversuche von 1-Aminonaphtalin-4-merkaptan und dessen Monoacetylverbindung wurde auch die Vereinigung des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids mit Benzaldehyd versucht. Die hierbei erhaltene Schiff'sche Base bildet sich spielend leicht, wenn man eine Lösung von 3 g des Sulfids in 20 ccm Eisessig oder 30 ccm Alkohol mit 1,8 g reinem Bittermandelöl vorsetzt. Beim Anreiben der intensivgelben Lösung fällt die Verbindung in feinkristalliner Form fast vollständig aus der Lauge aus (3 g). Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bildet das 1-Benzylidenaminonaphtyl-4-methylsulfid dünne glänzende Nadeln von schwefelgelber Farbe. Unter vorherigem Erweichen schmilzt es bei 56°. Es löst sich bereits in der Kälte leich in Benzol, Chloroform und Äther, ziemlich leicht in Benzin und Petroläther, etwas schwerer in Methyl- und Äthylalkohol sowie Eisessig.

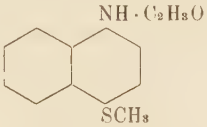
0.1304 g Substanz gaben 0.1122 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{18}H_{15}NS = 277.18$.
S = 11.57 11.81.

Durch stark verdünnte Säuren wird die Schiff'sche Base schon in der Kälte momentan in ihre Bestandteile zerlegt, während Alkali unter diesen Bedingungen keine Veränderung

herbeiführt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit blutroter Farbe; giesst man eine solche Lösung in Wasser, so verschwindet die Farbe sofort völlig, und das schwefelsaure 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid scheidet sich in schimmernden Blättchen aus. Der in Freiheit gesetzte Benzaldehyd macht sich durch den Geruch bemerkbar.

Leitet man in eine Lösung der Benzylidenverbindung in einem indifferenten Mittel, am besten trocknen Äther, gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich ein feurigrotes Salz aus. Nachdem es einige Zeit im verschlossenen Gefäss gestanden hat, saugt man es ab und wäscht mit wenig Äther nach. Beim mehrstündigen Stehen im Vacuum regeneriert es die Benzylidenverbindung; Salzsäure wird abgespalten. Öffnet man nun den Exikator und bringt die Schiff'sche Base an die Luft, so erfolgt durch den Wasserdampf sofort die Hydrolyse, da dem Produkt immer noch geringe Mengen von Säuren anhaften.

1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid.



Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid erhält man die oben formulierte Acetylverbindung. Man stellt sie dar durch Auflösen von 1-Acetaminonaphtalin-4-merkaptan in wenig mehr als der berechneten Menge 10% Natronlauge und Schütteln dieser Flüssigkeit mit der nötigen Menge Dimethylsulfat unter Kühlung. Das Methylsulfid wird nach dem Absaugen und Auswaschen getrocknet und aus Alkohol umkristallisiert, wobei man es in Nadeln erhält. Die dem Produkt hartnäckig anhaftende gelbe Farbe konnte durch oft wiederholtes Behandeln der alkoholischen Lösung mit Tierkohle nicht entfernt werden. In dem schwach verunreinigten Zustand schmilzt es bei 186—187°. Verwandelt man das Sulfid jedoch in sein unten zu beschreibendes Dibromadditionsprodukt und zerlegt dasselbe durch schweflige Säure, so erhält man das

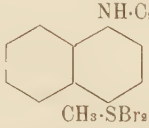
1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid in rein weissen, schönen Nadeln, die scharf bei 193° schmelzen.

In heissem Eisessig ist das Methylsulfid ziemlich leicht löslich, in der Kälte dagegen schwer. In Aceton und Chloroform ist es etwas schwerer löslich und scheidet sich beim Abkühlen in sehr kleinen Blättchen daraus ab. Benzol, Benzin und Äther nehmen es nur in geringem Masse auf. In 1000 Teilen siedenden 96% Alkohol lösen sich 48 g, bei Zimmertemperatur 10 g. In Wasser ist das Methylsulfid unlöslich.

0.1272 g Substanz gaben 0.1287 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{13}H_{13}NSO = 231.17$.
S = 13.87 · 13.89.

Das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid hat Bedeutung als Muttersubstanz einer Reihe von Verbindungen, die hier kurz angeführt werden sollen. Bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure wird es, wie schon gesagt wurde, in das salzsaure Salz des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid verwandelt, das das Ausgangsmaterial für die im letzten Abschnitt behandelte Diazoverbinduug bildet. Bei der Oxydation entstehen das 1-Acetamidonaphtyl-4-methylsulfoxyd und das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon. Ausserdem bildet das Sulfid leicht ein Dibromadditionsprodukt, das im Folgenden beschrieben werden soll.

Dibromadditionsprodukt des 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfids.



Das Dibromadditionsprodukt erhält man in nahezu quantitativer Ausbeute nach folgender Vorschrift: Man verreibt 2,3 g Methylsulfid mit 10 ccm Eisessig zu einem gleichmässigen Brei und gibt 1,6 g Brom in 5 ccm Eisessig gelöst, allmählich unter guter Kühlung zu. Die harzig ausgeschiedene Masse wird bei mehrfachem Durcharbeiten bald fest, wobei sie zu einem dunkelroten, kristallinen Pulver zerfällt. Es wird scharf abgesaugt, mit

Eisessig und dann mit wasserfreiem Äther ausgewaschen und eine Stunde lang im Vacuum getrocknet.

Das Dibromid ist ein dunkelgranatrotes, kristallines Pulver, das bei 157° unter Zersetzung schmilzt. Da es nicht umkristallisiert werden konnte, musste das ausgewaschene und gut getrocknete Produkt ohne weitere Reinigung zur Analyse verwendet werden. Es ist in Eisessig, Chloroform und Benzol kaum, in Äther noch weniger löslich. Für ein derartiges Additionsprodukt ist es recht beständig; erst beim wochenlangen Aufbewahren im Exikator verliert es zum Teil seine Farbe. An feuchter Luft ist es jedoch nicht haltbar; es geht langsam in harzige Massen über. Da es sich selbst mit sehr konzentrierter Jodkaliumlösung nur langsam zersetzt und dabei ausser Jod und Methylsulfid aller Wehrscheinlichkeit nach das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd entsteht, konnte der Bromgehalt nicht auf titrometrischem Wege ermittelt werden. Die Analysen wurden deshalb nach der Carius'schen Methode ausgeführt. Trotz häufigem Bemühen gelang es mir nicht, den Körper in analysenreiner Form zu erhalten; er zeigte stets einen zu hohen Bromgehalt.

I. 0.1584 g Substanz gaben 0.1712 g AgBr und 0.0857 g $BaSO_4$.
II. 0.1367 g „ „ 0.1499 g AgBr „ 0.0722 g $BaSO_4$.
III. 0.1290 g „ „ 0.1315 g AgBr.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NSOBr_2 = 391.09$.

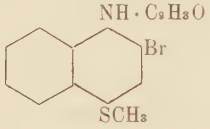
		I.	II.	III.
Br = 40.89		45.99	46.66	43.38
S = 8.20		7.43	7.25	—

Verreibt man das Dibromid mit Natriumbisulfitlösung, so wird es unter Erwärmen in das Methylsulfid zurückverwandelt, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 193° schmilzt und eine rein weisse Farbe zeigt. Eine Mischprobe mit dem ursprünglichen Material schmolz bei 180°. Mit Wasser reagiert das Dibromid nur langsam. Nach etwa zwanzig Minuten ist die rotbraune Farbe verschwunden, und aus dem harzigen Reaktionsprodukt konnte das noch zu behandelnde 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid isoliert werden. Beim Kochen mit Eisessig verwandelt sich das Perbromid

in das 1-Acetamino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfid. Diese Reaktion wird im Folgenden beschrieben.

Umlagerung des Dibromids in kochendem Eisessig.

Beim Kochen des Perbromids mit Eisessig werden die beiden am Schwefel addierten Bromatome abgespalten und bewirken den Ersatz eines Wasserstoffatomes durch Brom. Dem hierbei entstandenen Körper kommt wahrscheinlich die folgende Konstitution zu:



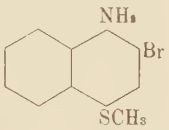
Man erhitzt zur Gewinnung der Verbindung 10 g Dibromid mit 100 ccm Eisessig zum Sieden und lässt eine Minute lang aufkochen, wobei sich die Reaktion unter kräftiger Bromwasserstoffentwicklung vollzieht. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Produkt ist stark verunreinigt. Da es eine beträchtliche Menge der verseiften Verbindung enthält, wird es unter Zusatz von Natriumacetat kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid aufgekocht. Hat sich die Flüssigkeit abgekühlt, so zersetzt man das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser und saugt das Ausgeschiedene ab. Nach dem Trocknen wird es zweimal aus Eisessig umkristallisiert, wobei es in fast farblosen, langen Nadeln erhalten wird, die bei 232° schmelzen. Die Ausbeute beträgt etwa 6 g.

Das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid ist in Eisessig in der Wärme ziemlich leicht, bei Zimmertemperatur dagegen kaum löslich. Von Methyl- und Äthylalkohol sowie Chloroform wird es schwer aufgenommen. In Äther, Benzol, Benzin und Petroläther ist es kaum löslich.

0.1467 g Substanz gaben 0.0885 g AgBr und 0.1124 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{12}NSOBr = 310.12$.	
Br = 25.78	25.67
S = 10.34	10.52.

1-Amino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfid.



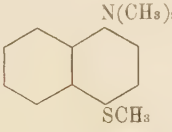
Verseift man die soeben beschriebene Acetylverbindung mit alkoholischer Salzsäure unter Rückflusskühlung eine Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade, so scheidet sich beim Abkühlen das salzsaure Salz des 1-Amino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfids in kleinen, weissen Nadeln ab. Nach dem Absaugen wird es zur Gewinnung der freien Base mit Alkohol übergossen und in der Wärme solange konzentriertes Ammoniak zugegeben, bis alles in Lösung gegangen ist. Sodann verdünnt man die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen heissem Wasser und lässt langsam erkalten. Die Base kristallisiert in langen, farblosen Nadeln, die bei 138° schmelzen. Im Gegensatz zum 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid ist sie gegen Oxydationsmittel, besonders konzentrierte Salpetersäure, viel beständiger; offenbar ist das Wasserstoffatom, an dem der Angriff erfolgt, durch Brom ersetzt.

Das 1-Amino-2-bromnaphtyl-4-methylsulfid löst sich leicht in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Aceton, etwas weniger in Benzol, schwer in Benzin und kochendem Wasser.

0.1387 g Substanz gaben 0.0973 g AgBr und 0.1225 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NSBr = 268.11$.	
Br = 29.82	29.85
S = 11.96	12.13.

1-Dimethylaminonaphtyl-4-methylsulfid.



Man erhält die Dimethylaminoverbindung als jodwasserstoffsaures Salz bei der Einwirkung von Jodmethyl auf 1-

Äminonaphtyl-4-methylsulfid oder dessen Acetylverbindung bei 100°. Die Bildung von 4-Sulfmethylnaphtyl-1-trimethylammoniumjodid findet dabei niemals statt. Die Darstellung des jodwasserstoffsauren Salzes geschieht durch Erhitzen von 25 g 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid mit 50 g Jodmethyl und 50 ccm Methylalkohol auf 100°. Die angegebene Menge verteilt man auf zwei weite Einschmelzrohre und erhitzt 15 Stunden lang im siedenden Wasserbad. Beim Stehen über Nacht ist das Jodid meist in grossen, wohlausgebildeten Kristallen ausgeschieden. Die Lauge, mit einigen Tropfen Bisulfitlösung von Jod befreit, liefert nach dem Verdunsten einen Rückstand, der mit viel heissem Wasser ausgezogen, eine zweite Kristallisation des Salzes ergibt. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus Methylalkohol umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 35.3 g (90% der Theorie).

Das jodwasserstoffsaure Salz besitzt ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen; aus Methylalkohol erhält man es beim langsamen Abkühlen in grossen regulären oder quadratischen Tafeln, aus Wasser in dünnen Blättern oder Schuppen. Es ist schwach gelbgrünlich gefärbt und wird bei längerem Stehen an der Luft braun. Unter Zersetzung schmilzt es bei 171–173°. Wässrige Lösungen reagieren stark sauer; sie sind durch die in Freiheit gesetzte Base milchig getrübt. Das Jodid löst sich in zwölf Teilen heissem Methylalkohol, schwerer in Äthylalkohol und Wasser. In Ameisensäure und Essigsäure wird es in der Hitze ziemlich reichlich gelöst, nach dem Erkalten jedoch nicht wieder ausgeschieden.

0.1579 g Substanz gaben 0.1068 g AgJ.
Berechnet für $C_{13}H_{16}NSJ = 345.16$.
J = 36,78 36.56.

Ein Perjodid[1]) des jodwasserstoffsauren Salzes wurde beim Versetzen einer warmen, verdünnten, methylalkoholischen Lösung desselben mit einer mässig konzentrierten Lösung von

1) Die Frage, ob das Jod am Stickstoff- oder am Schwefelatom gebunden ist, konnte bis jetzt noch nicht entschieden werden, die zweite Annahme halte ich für wahrscheinlicher.

Jod in Methylalkohol erhalten. Nach zwölfstündigem Stehen hatte sich das Dijodadditionsprodukt in schönen, grünen, metallisch glänzenden Nadeln ausgeschieden, die sich unverändert aufbewahren liessen. In der Wärme löst sich die Verbindung ziemlich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, etwas leichter in Essigsäure. Von den übrigen, gebräuchlichen Lösungsmitteln wird es nur in geringer Menge aufgenommen. Beim Schütteln seiner Lösungen mit schwefliger Säure oder Natriumthiosulfatlösung gibt es das addierte Jod wieder ab. Zur Analyse wurde es mit ein zehntel normaler Thiosulfatlösung titriert.

0.2021 g Substanz verbrauchten 8.6 ccm $^1/_{10}$ N Thiosulfatlösung.

Berechnet für $C_{18}H_{17}NS \cdot HJ \cdot J_2 = 599.10$.

J = 42.39 42.77.

Chlorwasserstoffsaures Salz. Versetzt man eine Lösung des oben beschriebenen Jodids in Methylalkohol in der Wärme mit der ausreichenden Menge frisch gefälltem Chlorsilber, so erfolgt unter Abscheidung von Jodsilber Umwandlung in das Chlorid. Die alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Verdunsten das chlorwasserstoffsaure Salz in kleinen, rein weissen Nadeln, die bei 209° unter starkem Aufschäumen schmelzen. Die wässrige Lösung ist gleichfalls milchig getrübt und reagiert stark sauer, was auf die Hydrolyse des Salzes zurückgeführt werden muss. In Wasser, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist es bedeutend leichter löslich als das Jodid.

0.1268 g Substanz gaben 0.0728 g AgCl und 0.1173 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{18}H_{16}NSCl = 253.64$.

Cl = 13.98 14.20

S = 12.64 12.70.

Die freie Base. Zur Bereitung der freien Base übergiesst man das jodwasserstoffsaure Salz mit Wasser und erwärmt einige Stunden unter Zusatz von Natronlauge auf dem Wasserbad unter häufigem Umschütteln des Gefässes. Das gebildete Öl wird mit Äther aufgenommen, getrocknet und im luftverdünnten Raum destilliert.

Bei 16—17 mm Druck destilliert das 1-Dimethylaminonaphtyl-4-methylsulfid bei 199° als schwach gelbes Öl

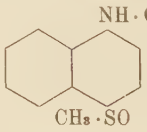
über. Es besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch und ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Beim längeren Aufbewahren färbt es sich braun. Es mischt sich mit den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Methyl- und Äthylalkohol in jedem Verhältnis, in Wasser löst es sich nicht merklich. Seine Lösungen zeigen eine blaue Fluoreszenz.

0.1606 g Substanz gaben 0.1754 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{13}H_{15}NS = 217.18$.
S = 14.75 14.99.

Durch Oxydation des 1-Dimethylaminonaphtyl-4-methylsulfids in Eisessig mit 30% Wasserstoffsuperoxyd konnte kein Sulfoxyd oder Sulfon erhalten werden, die Base bleibt vielmehr grösstenteils unverändert zurück. Im Anschluss an die weiter unten behandelte Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid wurde auch das Verhalten der Dimethylverbindung gegen dieses Reagens untersucht. Dabei wurde das am Schluss der Arbeit beschriebene 4-Sulfmethyl-1,2-naphtochinon erhalten, das durch eine Anzahl Derivate charakterisiert wurde.

III. 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd und -Sulfon.

1-Acetaminonaphtyl-methylsulfoxyd.



Eine Lösung von 10 g 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid in 60 ccm heissem Eisessig kühlt man rasch mit Wasser ab und gibt, ehe die Kristallisation beginnt, 5 g (= 1 Molekül) 30% Wasserstoffsuperoxyd zu. Die sich stark erhitzende Flüssigkeit kühlt man nun wieder durch Eintauchen des Gefässes in Wasser ab. Nach zweitägigem Stehen giesst man die Lösung in 400 ccm 10% Natronlauge ein, wobei sich das Sulfoxyd als rötliche, zähe Masse abscheidet, die jedoch nach einigen Stunden zu einem feinkristallinen Pulver zerfällt. Nach dem Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser zieht man das Filtrat zweimal mit

Chloroform aus und kristallisiert den Verdunstungsrückstand sowie das abgesaugte Rohprodukt aus viel kochendem Wasser um. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd kristallisiert aus heissem Wasser in schwach rötlichen, glänzenden Blättchen, die sich zu Büscheln vereinigen und bei 183—184° schmelzen. In Chloroform und Eisessig ist es sehr leicht löslich, leicht in Aceton, Methyl- und Äthylalkohol, schwer in Äther und Essigester sowie Benzol, kaum in Benzin und Petroläther. In der Siedehitze löst es sich in etwa 25 Teilen Wasser, bei gewöhnlicher Temperatur nur in geringer Menge.

Das Acetsulfoxyd wurde in zwei Formen erhalten, die in einander umgewandelt werden konnten. Die eine derselben ist oben beschrieben worden; sie schmilzt bei 183—184° und scheidet sich aus gesättigten, heissen, wässrigen Lösungen sowie aus Essigester oder Benzol beim Verdunsten aus. Die zweite Form wird aus der kalten wässrigen Mutterlauge beim Anreiben mit einem Glasstab erhalten. Sie schmilzt unter Wasser, ist fast vollkommen farblos und besteht aus sehr kleinen Kristallen, die bei 109—111° schmelzen. Es hat sich gezeigt, dass die niedriger schmelzende Modifikation ein halbes Molekül Kristallwasser besitzt, das beim Trocknen der Substanz über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum bei 95° entweicht. Jedoch lassen sich offenbar die letzten Spuren von Feuchtigkeit auf diesem Wege selbst nach zweitägigem Erwärmen nicht vollständig entfernen, sodass die getrocknete Verbindung schon bei 175° schmolz. Ferner wurde in Übereinstimmung mit diesem Befund beobachtet, dass die bei 183—184° schmelzende, wasserfreie Form beim Liegen an der Luft nach vier Tagen ihren Schmelzpunkt auf 179° erniedrigt hatte. Löst man die kristallwasserhaltige Form in Essigester oder Benzol, so erhält man nach dem Abdunsten des Lösungsmittels die höher schmelzende wasserfreie Modifikation. Auch aus heissem Wasser kristallisiert die niedrigschmelzende Form zuerst wasserfrei, ein kleiner Teil scheidet sich jedoch in der ursprünglichen, wasserhaltigen Form als zweite Kristallisation in der Kälte beim Anreiben des Filtrats aus.

I. 0.1372 g Substanz gaben 0.1303 g $BaSO_4$.[1])
II. 0.1216 g „ „ 0.1148 g $BaSO_4$.[2])
III. 0.1278 g „ „ 0.1176 g $BaSO_4$.[3])
IV. 0.3276 g „ „ 0.0104 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NSO_3 = 247.17$.
S = 12.97 13.04 (I) 12.96 (II).
Berechnet für $C_{13}H_{13}NSO_3 \cdot {}^1/_2 H_2O = 256.17$.
S = 12.51 12.69 (III).
H_2O = 3.51 3.18 (IV).

Durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme wird das Sulfoxyd in das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon verwandelt. Bei der Einwirkung von wässriger, alkoholischer oder in Eisessig gelöster Chlorwasserstoff- oder Bromwasserstoffsäure aus das Sulfoxyd konnten keine definierbaren Produkte erhalten werden. Es entstehen dabei wahrscheinlich Gemische von dem in 2-Stellung halogensubstituierten 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid und halogenfreie Substanzen, die sich durch häufiges Umkristallisieren nicht trennen liessen. Je nach Wahl der Lösungsmittel und Konzentrationsverhältnisse traten dabei neben höchst widerlichen Gerüchen rote, grüne oder blaue, intensive Färbungen auf, die jedoch nur von geringfügigen Substanzmengen herrührten und sich durch Behandeln mit Tierkohle entfernen liessen. Auch wenn man an Stelle der Halogenwasserstoffsäuren bei den Verseifungsversuchen verdünnte Schwefelsäure anwendet, so treten Komplikationen auf; es konnte aus den stark gefärbten Reaktionsprodukten keine einheitliche Verbindung isoliert werden.

Mit alkoholischem Kali gelingt dagegen die Abspaltung des Acetylrestes ohne Schwierigkeit; es entsteht dabei das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd.

Durch gasförmigen Bromwasserstoff entsteht aus dem 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd das schon früher von mir auf

1) Aus Essigester umkristallisiert; Schmp. 183—184°.
2) Aus Wasser umkristallisiert (109—111°), dann über Schwefelsäure getrocknet; Schmp. 175°.
3) Aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 109—111°.

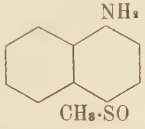
anderem Wege dargestellte Dibromid. Seine Bereitung aus dem Sulfoxyd soll im Folgenden kurz beschrieben werden.

In eine 10% Lösung des Sulfoxyds in Chloroform leitet man unter guter Kühlung getrocknetes Bromwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Nach halbstündigem Stehen im geschlossenen Gefäss saugt man das leuchtend rote, kristalline Pulver ab, wäscht mit trocknem Chloroform aus und trocknet zur Analyse die in dünner Schicht ausgebreitete Substanz eine Stunde lang im Vakuum. In chemischer Hinsicht verhält es sich genau wie das früher beschriebene Präparat, nur war es reiner und nicht so beständig als letzteres, was vielleicht durch die feinere Verteilung erklärt werden kann. Seine Farbe war ein etwas helleres Rot, als die des durch Bromaddition aus dem Methyläther hergestellten Körpers. Der Zersetzungspunkt lag bei 151°. Da es sich mit Jodkaliumlösung nur langsam zersetzte, konnte es nicht titriert werden; die Analyse wurde deshalb nach der Carius'schen Methode ausgeführt.

0.1482 g Substanz gaben 0.1399 g AgBr und 0,0837 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NSOBr_2 = 391.09$.	
Br = 40.89	40.18
S = 8.19	7.76.

1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd.



In einem Einschmelzrohr erwärmt man 10 g 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd mit 15 ccm Äthylalkohol und 15 ccm 30% Kalilauge vier Stunden lang auf 100°. Nach dem Erkalten giesst man den Rohrinhalt aus, wobei sich das Sulfoxyd in rein weissen, kleinen Kristallen ausscheidet. Nach dem Absaugen und Trocknen wird es zur Reinigung einmal aus einem gleichteiligen Gemisch von Chloroform und Benzin umkristallisiert.

Das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd bildet glänzende, farblose Kristalle, die aus anscheinend hexagonalen Prismen mit aufgesetzten, sechsseitigen Pyramiden bestehen.

Es schmilzt bei 171—172°. In Wasser ist es bedeutend schwerer löslich, als seine vorhin beschriebene Acetylverbindung. Von Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol wird es in der Wärme leicht aufgenommen, von Chloroform etwas schwieriger. In Benzol ist es ziemlich schwer löslich, in Benzin und Petroläther kaum. Seine Lösungen zeigen blaue Fluoreszenz.

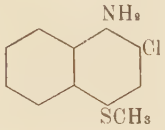
0.1485 g Substanz gaben 0.1712 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{11}H_{11}NSO = 205.16$.
S = 15.59 15.83.

Salze. Gibt man zu einer mässig konzentrierten Lösung der Base in Alkohol einige Tropfen konzentrierte Salzsäure unter Kühlung, so kristallisiert nach einiger Zeit das salzsaure Salz in kleinen, weissen Nadeln aus, die sich zu warzenförmigen Gebilden vereinigen. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung reagiert nur schwach sauer, denn das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd ist eine verhältnismässig starke Base.

Das schwefelsaure Salz bereitet man durch Auflösen der Base in verdünnter Schwefelsäure. Nach kurzem Stehen kristallisiert das Sulfat in Blättchen aus. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, in heissem Wasser dagegen leicht. Bei längerem Kochen zersetzt sich die wässrige Lösung des Sulfats unter Bildung von schwerlöslichen, schwarzen, amorphen Massen. Dabei treten unangenehme Gerüche auf.

Im 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd ist, wie schon oben angedeutet wurde, die basische Eigenschaft der Aminogruppe durch das vierwertige Schwefelatom erhöht worden. Die Salze lassen sich durch salpetrige Säure in normaler Weise in wenig gefärbte Diazoverbindungen verwandeln. Beim Kochen mit Mineralsäuren werden die Salze des Aminosulfoxyds verändert. Während die Einwirkung von Schwefelsäure bis jetzt noch zu keiner charakteristischen Verbindung geführt hat, erhielt ich mit Salzsäure das Chlorhydrat des 1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfids in nahezu quantitativer Ausbeute. Mit Bromwasserstoff entsteht die entsprechende Bromverbindung, die schon früher aus dem Dibromid des 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfid und nachherige Verseifung (vergl. Vorhergehendes) desselben dargestellt worden war.

1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfid.



Das 1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfid erhält man als chlorwasserstoffsaures Salz bei der Einwirkung von Salzsäure in der Wärme auf das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfoxyd. Man löst 2 g des letzteren in 20 ccm Eisessig und gibt 1 ccm konzentrierte Salzsäure zu. Nachdem man kurze Zeit gelinde erwärmt hat, scheidet sich das salzsaure Salz des 1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfid in kleinen, verfilzten Nadeln aus. Hat man zu lange erwärmt oder mehr Salzsäure genommen, so ist das Reaktionsprodukt durch schwarzblaue oder violette Beimengungen verunreinigt. Zur Reinigung löst man das Salz unter Zusatz von Natriumacetat in Alkohol und kocht mit Tierkohle. Das Filtrat versetzt man nachher mit wenig konzentrierter Salzsäure und lässt langsam erkalten.

Das salzsaure Salz bildet lange, weiche Nadeln, die sich in heissem Eisessig und Methyl- und Äthylalkohol wenig, in Wasser kaum, lösen.

0.1665 g Substanz gaben 0.1835 g AgCl und 0.1533 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NSCl_2 = 260.05$.	
Cl = 27.26	27.25
S = 12.33	12.64.

Die freie Base. Man verreibt das soeben beschriebene Salz mit Alkohol und gibt konzentriertes Ammoniakwasser bis zur Lösung zu. Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser scheidet sich das 1-Amino-2-chlornaphtyl-4-methylsulfid in langen, durch eine geringe Verunreinigung schwach rosa gefärbten seidenglänzenden Nadeln aus, die bei 69—70° schmelzen. Aus Benzin umkristallisiert, bildet es kleine, kaum gefärbte Nadeln, die bei 71° sich verflüssigen.

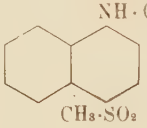
Die Base ist in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Benzin und Äther ziemlich

leicht, in Petroläther und Wasser kaum löslich. Ihre Lösungen fluoreszieren blau.

0.1541 g Substanz gaben 0.0992 g AgCl und 0.1640 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{10}NSCl = 223.60$.	
Cl = 15.86	15.92
S = 14.34	14.61.

1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon.



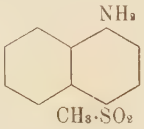
Die Oxydation des 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyds oder des 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfids mit 30% Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme führt zum Sulfon. Man löst 5 g Methylsulfid in 35 ccm Eisessig auf dem Wasserbad und gibt 7 g Perhydrol (25% Überschuss) hinzu. Nach einstündigem Erwärmen lässt man das Gefäss über Nacht stehen und saugt am nächsten Tag das in kleinen Kristallflittern ausgeschiedene Sulfon ab. Zur Reinigung wird es aus Eisessig umkristallisiert, wobei man das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon in kaum gefärbten, glänzenden, schiefwinklichen Blättern vom Schmelzpunkt 236° erhält. Die Ausbeute beträgt 5 g. Es löst sich in siedendem Eisessig ziemlich leicht, schwer in Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Benzol, Chloroform und Benzin; in Wasser ist es unlöslich.

0.1564 g Substanz gaben 0.1388 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{13}NSO_3 = 263.17$.	
S = 12.18	12.19.

Im Gegensatz zum 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfoxyd lässt sich die Acetylverbindung des Sulfons mit alkoholischer Salzsäure verseifen. Es entsteht dabei das im Folgenden beschriebene 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfon.

1-Aminonaphtyl-4-methylsulfon.



Auf dem siedenden Wasserbade erhitzt man das 1-Acetaminonaphtyl-4-methylsulfon mit einem Gemisch von 4 Teilen Alkohol und 2 Teilen konzentrierter Salzsäure eine Stunde lang unter Rückfluss. Das salzsaure Salz scheidet sich während dieser Zeit als schweres, weisses Kristallpulver aus, das nach dem Abfiltrieren in kochendem Wasser gelöst wird. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet es sich in mikroskopisch kleinen, rein weissen Kristallen aus, die sich bei etwa 247° zersetzen. In Eisessig löst es sich in der Hitze wenig, in Methyl- und Äthylalkohol noch weniger. Zur Analyse wurde es bei 100° über Schwefelsäure getrocknet.

0.1656 g Substanz gaben 0,0918 g AgCl und 0.1522 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_{12}NSO_2Cl = 257.61$.	
Cl = 13.76	13.71
S = 12.45	12.63.

Aus dem soeben beschriebenen Salz gewinnt man leicht die freie Base, wenn man 3 g mit 25 ccm Eisessig und ein wenig Natriumacetat in Lösung bringt und zur filtrierten Flüssigkeit das gleiche Volumen heisses Wasser giesst. Beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfon in grossen, glänzenden, schwach rot gefärbten Blättern, deren Färbung nicht entfernt werden konnte. Es schmilzt bei 175° und ist in heissem Eisessig leicht, in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer löslich. In Benzol, Benzin und Petroläther löst es sich kaum auf.

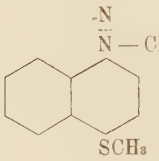
0.1465 g Substanz gaben 0,1567 g $BaSO_4$.

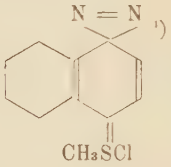
Berechnet für $C_{11}H_{11}NSO_2 = 221,15$.	
S = 14.47	14.69.

Die Salze des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfons sind in Wasser ziemlich schwer löslich; durch salpetrige Säure werden sie leicht in wenig gefärbte Diazoverbindungen verwandelt.

In Bezug auf die basischen Eigenschaften kann man das Aminosulfon zwischen das Aminomethylsulfid und das Aminosulfoxyd stellen.

IV. 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid und Umwandlungsprodukte.





[1])

Wie schon erwähnt wurde, gelang die Diazotierung des salzsauren 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids im Gegensatz zu den entsprechenden Benzol- und Toluolverbindungen in wässriger oder salzsaurer Suspension nicht; das Salz wurde nur oberflächlich verändert und blieb selbst nach stundenlanger Einwirkung grösstenteils ungelöst.[2]) Auch in konzentrierter Schwefelsäure mit der berechneten Menge Natriumnitrit kam man nicht zum Ziel. Mühelos konnte dagegen das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid durch Behandeln des salzsauren Salzes, in Alkohol suspendiert, mit Amylnitrit dargestellt werden.

10 g 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid löst man in 100 ccm 96% Alkohol und fügt unter Umschwenken 10 ccm konzentrierte Salzsäure zu.[3]) Nach dem sich das Gemisch auf Zimmertemperatur abgekühlt hat, giesst man zu dem Kristallbrei auf einmal 10 ccm Amylnitrit, wodurch er sich tief dunkelgrün färbt und innerhalb einer Minute völlig in Lösung geht. Eine dabei auftretende Erwärmung bis etwa 40° schadet nicht. Nach kurzem Stehen kristallisiert das Diazoniumchlorid von der Wand des Gefässes aus in rasch wachsenden Büscheln feiner, grüner, seidenglänzender

1) Bezüglich dieser Formel vergleiche die Einleitung.

2) Die mutmasslichen Gründe hierfür sind im allgemeinen Teil erörtert.

3) Dieses Verfahren ist unbedingt nötig, um eine genügend feine Verteilung zu erzielen. Das kristallisierte Salz reagiert unter den sonst gleichen Bedingungen selbst nach zwei Tagen noch nicht völlig.

Nadeln aus, die bald die ganze Masse zum Erstarren bringen. Nach dem Absaugen stellt das Chlorid eine scheinbar blättrige, glänzende Masse vor. Sollte die freiwillige Kristallisation ausbleiben, so leitet man sie durch Zugabe von 50—100 ccm Äther ein. Da die Ausscheidung durch den Ätherzusatz vervollständigt werden kann, und die Reaktion sehr glatt verläuft, sind die Ausbeuten nahezu quantitativ. Will man das feste Diazosalz längere Zeit aufbewahren, so empfiehlt es sich, es in absolutem Alkohol bei etwa 40° zu lösen und das Filtrat mit wenig Äther zu versetzen. Ein auf diesem Wege gereinigtes Präparat hatte sich nach sechs Wochen höchstens spurenweise zersetzt.

Das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid bildet feine, seidenglänzende Nadeln oder Blättchen von zeisiggrüner Farbe. Beim Betrachten unter dem Mikroskop erkennt man, dass es aus rechtwinklig begrenzten Stäbchen besteht. Erhitzt man es auf 120°, so zersetzt es sich unter langsamer Gasentwicklung und Verflüssigung. In der Flamme verpufft es nur sehr schwach und kann weder durch Schlag noch durch Zerreiben zur Explosion gebracht werden. In Wasser löst es sich sehr leicht; im auffallenden Licht sind die Lösungen intensiv dunkelgrün gefärbt, im durchfallenden Licht dagegen bräunlichgrün. In konzentrierten und verdünnten Säuren löst es sich gleichfalls spielend leicht; diese Lösungen zeigen ein etwas dunkleres Grün. In Methylalkohol und Eisessig ist es gleichfalls leicht löslich, schwerer in absolutem Äthylalkohol. In Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Benzin und Petroläther ist es praktisch unlöslich. Zur Analyse wurde die gereinigte und mit trocknem Äther ausgewaschene Substanz einen halben Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum getrocknet.

I. 0.1486 g Substanz gaben 0.0850 g AgCl und 0.1447 g $BaSO_4$.
II. 0.1700 g „ „ 0.0996 g AgCl „ 0.1649 g $BaSO_4$.
III. 0.1368 g „ „ 12.9 ccm N bei 14° und 762 mm Druck.
IV. 0.1348 g „ „ 13.3 ccm N „ 15° „ 761 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2SCl = 236.60$.

		I.	II.	III.	IV.
Cl	= 14.98	14.14	14.49	—	—
S	= 13.55	13.37	13.32	—	—
N	= 11.84	—	—	11.25	11.71.

Aus dem Diazoniumchlorid habe ich noch das Chromat und das Platindoppelsalz dargestellt.

Chromsaures Salz. Versetzt man eine wässrige Lösung des 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorids langsam mit Kaliumbichromatlösung, so scheidet sich das Diazochromat als gelber, kristalliner Niederschlag aus. Aus viel heissem Wasser kann es umkristallisiert werden; man erhält es dann in haarfeinen, gelben Nadeln. Völlig trocken, verpufft es in der Flamme rasch, jedoch ohne Knall. Beim Zerreiben auf einer Thonscherbe verpufft es mit Feuererscheinung.

Das Platindoppelsalz bereitet man durch tropfenweise Zugabe von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Diazochlorids. Es wird als kristalliner eigelber Niederschlag erhalten, der sich bei längerem Stehen dunkler färbt.

Die Diazoverbindung kuppelt mit β-Naphtol und Dimethylanilin unter Bildung von Oxyazo- resp. Amidoazoverbindungen. Mit Anilin entstehen tiefrot gefärbte Lösungen: Gasentwicklung findet nicht statt. Nimmt man die Reaktion in alkoholischer Lösung vor, so scheidet sich das entstandene Produkt ölig aus. In Chloroform bleibt es gelöst, bildet jedoch nach dem Verdunsten des Solvens eine grünschillernde, zähe Masse, die nicht gereinigt werden konnte. Der Ersatz der Diazogruppe durch Cyan und Jod gelang nicht, ebensowenig die Überführung in das Phenol. Beim Eintragen der Diazoverbindung in konzentriertes Alkali bilden sich schwarze, kristalline Massen, die jedoch nicht näher untersucht wurden; bei der Reaktion hatte lebhafte Stickstoffentwicklung stattgefunden. Verdünntes Alkali, Ammoniak und Silberoxyd bewirken gleichfalls Gasentwicklung unter Bildung ähnlicher Produkte. Mit Zinnchlorür wird die Diazoverbindung reduziert; man erhielt dabei die Amidoverbindung. Das dabei als Zwischenprodukt auftretende Hydrazin ist gegen Säure empfindlich und konnte deshalb nicht isoliert werden; es zerfällt in Diazoverbindung, Amidoverbindung und Ammoniak.

Eigenartig verläuft auch die Einwirkung von alkoholischer schwefliger Säure, von sauren und neutralen Sulfiten auf das Diazoniumchlorid. Freie schweflige Säure scheint redu-

zierend zu wirken. Wahrscheinlich entsteht dabei eine Diazoamidoverbindung, indem ein Teil des Diazoniumsalzes zum Amin reduziert wird und sich mit einem anderen Teil zu dem Kuppelungsprodukt vereinigt.[1]) Leider gelang es nicht, die Substanz zu reinigen. Neutrale Sulfite erzeugen eine symmetrische Azoverbindung[1], das 4,4'-Disulfmethyl-1,1'-Azonaphtalin, Bisulfite dagegen Diazosulfonate oder diazoschwefligsaure Salze. Lässt man Brom in Eisessiglösung auf das Diazoniumchlorid einwirken, so bildet sich ein sehr beständiges, gut kristallisierendes Perbromid, das mit Aceton in das Diazoniumbromid übergeführt werden konnte.

4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumbromid.[1]) Man verreibt 3 g des im Folgenden beschriebenen Perbromids mit einigen Kubikzentimetern Aceton, wobei es zu einem grüngelben Pulver zerfällt, das nach dem Absaugen mit Aceton nachgespült und in absolutem Alkohol gelöst wird. Gibt man nun zu der klaren, alkoholischen Flüssigkeit etwa das gleiche Volumen Äther, so fällt das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumbromid in undeutlichen, mikroskopisch kleinen, gelbgrün gefärbten Kristallen aus. Bei längerem Aufbewahren zersetzt es sich unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 147° unter starkem Schäumen. In Wasser ist es sehr leicht löslich; seine Lösung ist grün gefärbt und von derjenigen des Chlorids äusserlich nicht

1) Über die hierfür sprechenden Gründe vergl. die Einleitung.

1) Das Diazoniumbromid kann natürlich auch nach der für das Diazoniumchlorid gegebenen Vorschrift leicht dargestellt werden. Es besitzt, so bereitet, eine etwas dunkelgrünere Farbe.

Das Diazoniumnitrat wurde ebenfalls durch Diazotieren des salpetersauren 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids mit Amylnitrit in alkoholischer Lösung hergestellt. Moosgrünes Kristallpulver, das in der Flamme rasch, doch ohne Knall, verpufft. In Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, sowie Eisessig leicht löslich, in Äther unlöslich.

Das Diazoniumsulfat, nach der gleichen Methode bereitet, bildet in Wasser und Eisessig leicht lösliche Blättchen. Aus warmem Methylalkohol kann es, ohne Zersetzung zu erleiden, umkristallisiert worden. In absolutem Äthylalkohol ist es ziemlich schwer löslich, von Äther, Aceton, Chloroform und Benzol wird es nicht aufgenommen. In der Flamme erhitzt, verpufft es nicht, sondern bläht sich langsam auf.

zu unterscheiden. In Eisessig und Methylalkohol löst es sich gleichfalls leicht, in absolutem Äthylalkohol schwerer, nicht in Äther, Aceton, Chloroform, Benzol, Benzin und Petroläther.

0.1493 g Substanz gaben 0.1006 g AgBr und 0.1251 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2SBr = 281.11$.		
S	= 11.42	11.51
Br	= 28.44	28.67.

4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumperbromid. 3 g Diazoniumchlorid löst man in 120 ccm heissem Eisessig und setzt 1 ccm Brom (entsprechend 3 Atomen) zu. Nach dem Abkühlen scheidet sich das Perbromid in langen, glänzenden, grünlichen Nadeln aus. (Ausbeute fast quantitativ).

Das Perbromid besitzt ausgezeichnetes Kristallisationsvermögen, kann in reinem Zustand lange Zeit unverändert aufbewahrt werden und lässt sich, ohne erhebliche Zersetzung zu erleiden, aus siedendem Eisessig umkristallisieren. Beim Erhitzen im Röhrchen zersetzt es sich bei 135° unter starkem Schäumen. Die gleiche Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von Brom auf die später zu beschreibenden 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazosulfonate und 4-Sulfmethylnaphtalin-1-hydrazinsulfonate.

Das Perbromid ist in viel heissem Eisessig löslich, in Methyl- und Äthylalkohol kaum. In kochendem Wasser löst es sich sehr schwer; aus der wässrigen Lösung erhält man es beim Abkühlen als gelbes Kristallpulver.

0.1447 g Substanz gaben 0.1861 g AgBr.

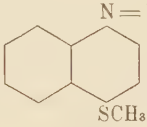
Berechnet für $C_{11}H_9N_2SBr_3 = 441.03$.		
Br	= 54.40	54.73.

Durch Behandeln mit konzentriertem Ammoniak liefert das Perbromid kein Azimid, sondern unter Stickgasentwicklung bilden sich schwarzrote Produkte. Das Ammoniak entzieht offenbar zunächst zwei Atome Brom unter Bildung des Diazoniumbromids, das sich bei weiterer Einwirkung des Ammoniaks unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Entzieht man dagegen das addierte Brom mittels Aceton, so erhält man, wie im vorigen Abschnitt schon gesagt wurde, das Diazoniumbromid. Die Um-

wandlung des Perbromids in eine bromsubstituierte Diazoverbindung gelang nicht; beim Kochen mit absolutem Alkohol zersetzt es sich sehr langsam.

Kuppelungsversuche mit dem 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid.

4-Sulfmethyl-2′-oxy-1,1′-azonaphtalin.



Eine Lösung von 1 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Wasser tropft man in eine alkalische Lösung von 1 g β-Naphtol. Sofort fällt ein dunkelroter, grünlichschillernder Niederschlag aus, der nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen in Aceton gelöst wird.

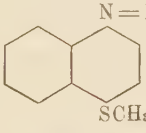
Die Oxyazoverbindung scheidet sich beim Verdunsten des Solvens in metallisch grünglänzenden Kristallwarzen von rotem Bruch aus. Sie ist alkaliunlöslich, wird jedoch von alkoholischem Alkali in geringem Masse aufgenommen. In Aceton und Eisessig löst sich der Körper schwer, noch weniger in Alkohol, Benzol, Toluol und Äther. Seine Lösungen sind dunkelblutrot gefärbt.

0.1279 g Substanz gaben 0.0888 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2SO = 344.20$.

S = 9.31 9.53.

4-Sulfmethylnaphtalin-1,1′-azo-4′-dimethylamidobenzol.



Zur Gewinnung dieses Körpers suspendiert man 3 g Diazoniumchlorid in 20 ccm Chloroform und gibt unter Kühlung 1,5 g Dimethylanilin zu. Um die Ausscheidung der Amidoazover-

bindung zu bewirken, versetzt man die tief dunkelrote Flüssigkeit mit 30 ccm Methylalkohol und lässt eine Stunde lang stehen. Die stark glitzernden Kriställchen spült man nach dem Abfiltrieren mit Methylalkohol ab (Ausbeute 3.4 g) und kristallisiert sie aus einem Gemisch von 20 ccm Chloroform und 10 ccm Methylalkohol um.

Die Amidoazoverbindung bildet grosse, stark glänzende, purpurrote Blätter, die bei 155° schmelzen. Sie löst sich bereits in der Kälte leicht in Chloroform und Benzol, in Eisessig in der Wärme leicht, kalt schwer, etwas weniger in Äther und in geringem Masse in Methyl- und Äthylalkohol sowie Benzin und Petroläther.

0.1505 g Substanz gaben 0.1114 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{19}H_{19}N_3S = 321.23$.
S = 9.99 10.14.

Die essigsaure oder alkoholische Lösung der Amidoazoverbindung wird durch konzentrierte Salzsäure prachtvoll dunkelblau gefärbt. Es entsteht offenbar ein Salz, das jedoch selbst durch einen grossen Überschuss von Salzsäure nicht abgeschieden werden konnte. Die blauen Salze werden sehr leicht hydrolisiert, schon ein geringer Wasserzusatz bewirkt einen Farbumschlag nach rot unter Rückbildung der Base. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird die Verbindung reduktiv gespalten; das sich dabei bildende p-Amidodimethylanilin wurde zur Identifizierung in Methylenblau übergeführt.

Versuche zur Darstellung des 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazins.

a) Einwirkung von Zinnchlorür auf das Diazoniumchlorid.

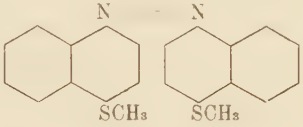
Wie schon erwähnt wurde, liess sich die Diazoverbindung mit Zinnchlorür nicht zum Hydrazin reduzieren, es bildet sich vielmehr das schon früher beschriebene 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid. Die Reduktion führt man folgendermassen aus: Eine Lösuog von 2 g Diazoniumchlorid in Eisessig (30 ccm) versetzt man nach und nach mit 4 ccm Zinnchlorürlösung (4 ccm

— 1 g Sn). Unter lebhafter Gasentwicklung, vorübergehender Violettfärbung und geringfügiger Harzbildung erhält man eine farblose Flüssigkeit, die in der Wärme mit 5 ccm konzentrierter Salzsäure vermischt wird. In kurzer Zeit kristallisiert das salzsaure Salz des 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfids in mattschimmernden Blättchen aus. Eine Stickstoff-, Chlor- und Schwefelbestimmung bestätigten, dass die Amidoverbindung in der Tat entstanden war. Zur Charakterisierung wurde mit Ammoniak die freie Base vom Schmelzpunkt 54° und mit Essigsäureanhydrid die Acetylverbindung hergestellt, die bei 193° schmilzt. Sie waren mit früher erhaltenen Präparaten identisch.

b) Einwirkung von neutralem und saurem Sulfit auf das Diazoniumchlorid.

Mit neutralem, schwefligsaurem Alkali entsteht aus der Diazoverbindung das 4,4′-Disulfmethyl-1,1′-azonaphtalin, mit saurem Salz dagegen die Diazosulfonate.[1])

4,4′-Disulfmethyl-1,1′-azonaphtalin.



Tropft man eine Lösung von 5 g Diazoniumchlorid in 50 ccm Wasser in der Kälte in 200 ccm 10% neutraler Kaliumsulfitlösung, so bildet sich unter starker Stickgasentwicklung ein flockiger, roter Niederschlag, der beim Erwärmen auf dem Wasserbad in eine gut filtrierbare Form gebracht werden kann. Nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen löst man ihn in Chloroform und lässt die tiefdunkelrote Flüssigkeit langsam verdunsten. Die Azoverbindung kristallisiert dabei in dunkelroten, metallisch grünschimmernden Prismen aus, die mit Äther abgespült werden.

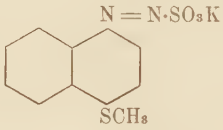
1) Vergleiche hierzu die Einleitung.

Sie löst sich ziemlich leicht in Chloroform, etwas schwerer in Benzol, wenig in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol, kaum in Benzin und Äther.

0.1394 g Substanz gaben 0.1717 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{28}H_{18}N_2S_2 = 374.30$.
S = 17.13 16.91.

Die Konstitution als symetrische Azoverbindung wurde durch Reduktion mit Zinnchlorür in essigsaurer Lösung bewiesen. Es entstand das salzsaure 1-Aminonaphtyl-4-mehylsulfid, aus dem die freie Base vom Schmelzpunkt 54° dargestellt werden konnte.

4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazosulfosaures Kalium.



20 g Diazoniumchlorid löst man in 200 ccm Wasser und giesst die Flüssigkeit in einigen Portionen in 100 ccm etwa 40 % Natriumbisulfitlauge, die man mit 200 ccm einer kalt gesättigten Chlorkaliumlösung vermischt hat. Dabei wird schweflige Säure in Freiheit gesetzt. Das zuweilen als rotes Harz ausfallende Reaktionsprodukt wird nach einer halben Stunde orangefarben und feinkristallin und kann nun abgesaugt werden. Zur Reinigung wäscht man es einige Male mit verdünnter Chlorkaliumlösung und dann mit Alkohol, der eine dunkelrot gefärbte Verunreinigung fortnimmt. Man kristllisiert das Rohprodukt (23 g) aus heissem Wasser um, aus dem es fast ohne Verlust wieder gewonnen wird, wenn man zum Filtrat konzentrierte, heisse Chlorkaliumlösung gibt. Das so gereinigte Diazosulfonat besteht aus sehr kleinen, gelben Blättchen. In grösseren, sehr schön glänzenden Flittern erhält man es durch Auflösen von 0.5 g in 100 ccm heissem 96 % Alkohol, den man nachher mit 100 ccm Äther versetzt. Es schmilzt bei etwa 220° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

In Wasser löst sich das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazosulfosaure Kalium in der Hitze ziemlich leicht, in der Kälte wenig. In verdünnter Chlorkalium- oder Kaliumhydroxydlösung ist es fast unlöslich, ebenso in absolutem Alkohol, Aceton und Äther. Seine wässrige Lösung ist intensiv gelb, in grösserer Konzentration rotgelb (an Bichromatlösung erinnernd), und fällt die Haut ziemlich intensiv. Beim Ansäuren zersetzt sie sich allmählich unter Abgabe von Schwefeldioxyd. Mit Baryumchlorid und Silbernitrat entstehen charakteristische, schwerlösliche Salze.

I. 0.1747 g Substanz gaben 13.0 ccm N bei 18° und 750 mm Druck.
II. 0.3024 g „ „ 0.0840 g K_2SO_4.
III. 0.1456 g „ „ 0.2114 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2S_2O_3K = 320.36$.

N =	8.74	8.63
K =	12.22	12.47
S =	20.09	19.94.

Die freie Sulfosäure ist unbeständig. In Lösung erhält man sie beim vorsichtigen Ansäuern ihres Kaliumsalzes, in Alkohol suspendiert, mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure. Die Lösung ist rotgelb gefärbt und scheidet beim sofortigen Eingiessen in kaltes Wasser die freie Säure in gelben Flocken ab. Sie lösen sich nach dem Filtrieren in Alkalien und Alkalikarbonaten unter Rückbildung der betreffenden Diazosulfonate. Die abfiltrierte Säure kann nicht aufbewahrt werden, sie zersetzt sich unter Abgabe von Schwefeldioxyd.

Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf die Diazosulfosäure. Übergiesst man das Diazosulfonat mit starker Salzsäure, so geht es mit schön blutroter Farbe bald völlig in Lösung. Die Ursache dieser auffälligen Erscheinung konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden. Wird die rote Flüssigkeit, sowie völlige Lösung eingetreten ist, in Wasser gegossen, so verschwindet die intensive Farbe momentan, und es fallen gelbe Flocken aus, die aus der freien Diazosulfosäure bestehen. Lässt man die konzentrierte Salzsäure einen Tag lang im zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur einwirken, so verschwindet die rote Farbe gleichfalls; sie hat sich

in ein viel weniger intensives Grün verwandelt. Beim Öffnen und Ausgiessen des Rohrinhalts macht sich der Geruch von Schwefeldioxyd stark bemerkbar. Wie die Untersuchung ergab, enthielt die Flüssigkeit das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazoniumchlorid, denn mit Bromwasser entstand eine gelbe Fällung, das Perbromid, mit alkalischer β-Naphtollösung trat Kuppelung ein und mit Kaliumbichromat bildete sich das charakteristische Diazoniumchromat, das die ihm zukommenden Eigenschaften besass.

Auch in verdünnter Salzsäure löst sich das Diazosulfonat beim gelinden Erwärmen auf. Plötzlich trübt sich jedoch die Lösung unter Abscheidung eines dunkelrotgefärbten Öles, das beim Anreiben mit Alkohol in eine kristalline Masse verwandelt werden kann. Die Zusammensetzung dieser interessanten Substanz konnte nicht aufgeklärt werden, da alle Reinigungsversuche scheiterten. Sie war in Alkali unlöslich und gab beim Erhitzen für sich oder in Chloroformlösung Gasentwicklung. Die Vermutung liegt nahe, dass der Körper mit dem Einwirkungsprodukt von freier, schwefliger Säure identisch ist (vergl. Vorhergehendes).

Das 4-Sulfmethylnaphtalin-1-diazosulfosaure Baryum erhält man in glänzenden, gelben Blättchen beim Zugeben der nötigen Menge Chlorbaryumlösung zu der heisssn wässrigen Lösung des Kaliumsalzes. In Wasser ist es selbst in der Siedehitze kaum löslich.

Zur Gewinnung des Natriumsalzes verfährt man in der gleichen Weise, wie es für das Kaliumsalz beschriebon ist, nur muss natürlich an Stelle des Chlorkaliums Chlornatrium verwendet werden. Die im Handel erhältliche Bisulfitlauge kann zur Reindarstellung des Natronsalzes nicht dienen, denn sie enthält Kalisalze. Man stellt sich deshalb zum Versuch eine reine Natriumbisulfitlauge aus Natriumbikarbonat und schwefliger Säure her. Aus 80 % Aceton kristallisiert das Natriumsalz in schönen, glänzenden, leuchtend gelben Flittern, die sich oberhalb 200° unter Schmelzen zersetzen. In Wasser ist es bedeutend leichter löslich als das Kaliumsulfonat.

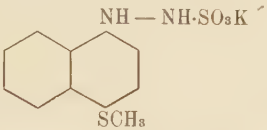
I. 0.1658 g Substanz gaben 13.1 ccm N bei 15° und 741 mm Druck.
II. 0.3471 g „ „ 0.0787 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{11}H_9N_2S_2O_3Na$ = 304.27.

N = 9.21		9.13
Na = 7.58		7.35.

Das Silbersalz der Diazosulfosäure erhält man beim Vermischen einer verdünnten Silbernitratlösung mit den Alkalisalzen der Sulfosäure als schwerlöslichen, gelben Niederschlag, der am Licht sich grünlich färbt. Aus viel heissem Wasser kristallisiert es beim langsamen Abkühlen in langen, zu Büscheln und Garben vereinigten Nadeln.

4-Sulfmethylnaphtalin-1-hydrazinsulfosaures Kalium.



5 g diazosulfosaures Kalium löst man in 250 ccm kochendem Wasser, gibt 3 g Zinkstaub und tropfenweise 5 ccm zweifachnormale Essigsäure zu. Wenn die rotgelbe Farbe verschwunden ist, was meist schon nach einer Minute der Fall ist, wird die heisse Flüssigkeit filtriert und mit 50 ccm heissgesättigter Chlorkaliumlösung vermischt. Beim Abkühlen kristallisiert sodann das Hydrazinsulfonat in zentimeterlangen, farblosen und glänzenden Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 4,8 g, ist also nahezu quantitativ. Bei längerem Aufbewahren färbt sich das Salz braungelb; die dunkle Verunreinigung kann durch Auskochen mit Alkohol entfernt werden. Es schmilzt bei 199—200° unter starkem Schäumen.

Das 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazinsulfosaure Kalium löst sich leicht in heissem Wasser, in der Kälte jedoch viel schwerer; seine Lösung ist völlig farblos, wird jedoch von der Oberfläche aus gelblich und schliesslich braungelb.

0.1665 g Substanz gaben 0.2418 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2S_2O_3K = 322.27$.
S = 19.89 19.94.

Die freie Hydrazinsulfosäure kann aus dem Kaliumsalz oder dem später beschriebenen Baryumsalz nicht dargestellt werden. Während die Hydrazinsulfonate von Kohlensäure nicht angegriffen werden, bewirkten Essigsäure und besonders Mineralsäuren weitgehende Veränderungen, die nach vielen Versuchen schliesslich aufgeklärt werden konnten. Die freie Sulfosäure konnte jedoch auf anderem Wege, nämlich durch Reduktion der Diazosulfonate mit Zinnchlorür und sehr wenig Salzsäure bei 0° erhalten werden. Nach zwei Stunden ist die Reduktion vollständig geworden, was man am Verschwinden der gelben Farbe leicht erkennt. Die freie Sulfosäure ist eine weisse, kristalline Masse, die sich in Alkalien unter Bildung der Hydrazinsulfonate löst. Wird die freie Säure mit mässig verdünnter oder konzentrierter Salzsäure behandelt, so erfolgt eine weitgehende Veränderung. Unter gegenseitiger Oxydation und Reduktion bildet sich aus zwei Molekülen derselben ein Molekül Sulfmethyldiazosulfosäure, ein Molekül Sulfmethylamidoverbindung und ein Molekül Sulfaminsäure. Lässt man dagegen sehr stark verdünnte Salzsäure in Aceton auf die Hydrazinsulfonate einwirken, so erhält man neben Schwefelsäure die Hydrazinverbindung.

Ein Silbersalz bildet die 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazinsulfosäure nicht. Die Alkalisalze geben mit Silbernitratlösung eine Abscheidung von metallischem Silber.

Das Baryumsalz der Hydrazinsulfosäure ist sehr charakteristisch. Man stellt es her, indem man die bei der Darstellung des Kaliumsalzes erhaltene Lösung in der Hitze mit 25 ccm Chlorbaryumlösung versetzt. Bereits in der Hitze kristallisiert es in weissen, sehr dünnen, verfilzten Nadeln aus, die, mit Wasser und Alkohol gewaschen, völlig rein sind. Selbst bei längerem Aufbewahren färbt es sich nur wenig gelblich. In kochendem Wasser ist es schwer löslich, in kaltem kaum. In Alkohol löst es sich nicht auf, ebensowenig in Äther. Von Eisessig wird es beim Erwärmen zersetzt.

0.3023 g Substanz gaben 0.1008 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{28}H_{32}N_4S_4O_6Ba$ = 703.87.
Ba = 19.52 19.57.

Einwirkung von starker Salzsäure auf die 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazinsulfonate.

Durch Abspaltung des Sulfosäurerestes der Hydrazinsulfonate hoffte ich, das freie Hydrazin zu erhalten. An seiner Stelle trat jedoch bei Einwirkung von Säuren in der Kälte sowie bei höherer Temperatur, in wässriger, alkoholischer oder Essigsäurelösung, in den verschiedensten Konzentrationen, die Sulfmethylamidoverbindung auf. Ferner wurde stets die Bildung von schwefliger Säure beobachtet, während man erwarten sollte, dass der Sulfosäurerest als Schwefelsäure abgespalten wird. Zuweilen trat noch, besonders bei längerer Einwirkung oder in der Wärme, Gasentwicklung auf. Nach zahlreichen Versuchen fand ich schliesslich rein zufällig eine Methode, nach der man das 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazin darstellen kann. Hierüber soll im nächsten Abschnitt berichtet werden.

Den Versuch, der die Einwirkung von Säuren auf die Hydrazinsulfonate aufklärte, führt man folgendermassen aus. In einen mit Tropftrichter und Gaszuleitungsrohr versehenen Fraktionierkolben von 150—200 ccm Inhalt bringt man eine abgewogene Menge des 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazinsulfosauren Kaliums (etwa 1 g). Durch das Gaszuleitungsrohr wird reine Kohlensäure bis zur völligen Verdrängung der Luft geschickt; auch während des Versuches geht der Kohlensäurestrom langsam weiter. Das Ansatzrohr des Fraktionierkolbens ist mit einem Azotometer verbunden, in dem die bei der Reaktion sich bildenden Gase über Kalilauge aufgefangen werden. Durch den Tropftrichter lässt man nun 20 ccm konzentrierte Salzsäure einfliessen, wodurch sich das Hydrazinsulfonat dunkelblutrot färbt. Nachdem das Salz durch Umschwenken des Kolbens gut verteilt worden ist, lässt man es zehn Minuten zur Einwirkung der Salzsäure stehen. Dann giesst man durch das Trichterrohr 80 ccm verdünnte Salzsäure zu und erwärmt langsam durch

Unterstellen einer kleinen Flamme. In der nun intensiv gelb gewordenen und etwas aufgequollenen Masse gewahrt man eine langsam einsetzende Gasentwicklung, die sich durch Steigerung der Temperatur beschleunigen lässt.

Nach etwa einer halben Stunde ist das gelbe Salz missfarbig geworden und die Gasentwicklung hat aufgehört. Man nimmt nun die Apparate auseinander und lässt erkalten. Eine Untersuchung des Gases zeigte, dass es aus fast reinem Stickstoff bestand; seine Menge wurde bestimmt (vergl. unten). Die Flüssigkeit in dem Kolben wurde filtriert, und in dem Filtrat Ammoniak und Schwefelsäure nachgewiesen. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Natriumacetat in Eisessig gelöst und in der Hitze mit Tierkohle behandelt. Wurde nun das teilweise entfärbte Filtrat mit wenig konzentrierter Salzsäure versetzt, so kristallisierte das 1-Aminonaphtyl-4-methylsulfid-chlorhydrat in für diesen Körper charakteristischen Blättchen aus. Zur Identifizierung wurde es in die bei 54° schmelzenden freie Base ferner in seine Acetylverbindung (193°) und durch Amylnitrit in alkoholischer Lösung in das Diazoniumchlorid übergeführt. Mit der so erhaltenen Acetylverbindung wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt; sie ergab folgende Zahlen:

0.1326 g Substanz gaben 6.8 ccm N bei 13° und 736 mm Druck.

Berechnet für $C_{18}H_{13}NSO = 231.17$.

N = 6.06 5.93.

Die Bestimmung der bei dem oben erwähnten Versuch in Freiheit gesetzten Stickstoffmenge lieferte die hier angeführten Werte.

0.8469 g Substanz gaben 27.3 ccm N bei 19° und 756 mm Druck.

Berechnet unter der Annahme, dass die Hälfte des im Hydrazinsulfonat enthaltenen Stickstoffs elementar abgespalten wird:

Gefunden:

N = 4.34 3.75.

Es ist somit der Nachweis geführt, dass zwei Moleküle der Hydrazinsulfosäure unter dem Einfluss der Mineralsäuren sich unter gegenseitiger Oxydation und Reduktion in ein Molekül Diazosulfosäure, ein Molekül Amidoverbindung

und ein Molekül Sulfaminsäure spalten. Daneben finden unter den gleichen Reaktionsbedingungen sekundäre Vorgänge[1]) statt, die für das Auftreten des Stickstoffs, Ammoniaks und der Schwefelsäure sowie der schwefligen Säure verantwortlich zu machen sind. Die vier Gleichungen veranschaulichen den Reaktionsverlauf.

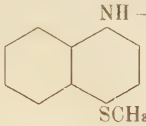
I. $2C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{NH\cdot NH\cdot SO_3H} = C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{N:N\cdot SO_3H} + C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{NH_2} + NH_2SO_3H$

II. $C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{N:N\cdot SO_3H} + HCl = C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{N:N\cdot Cl} + H_2SO_3.$

III. $C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{N:N\cdot Cl} + H_2O = [C_{10}H_5{<}^{SCH_3}_{OH}] + HCl + N_2$

IV. $NH_2\cdot SO_3H + H_2O = NH_4\cdot SO_4H.$

4-Sulfmethylnaphtyl-1-acetylhydrazin.



Wie schon erwähnt, gelang nach zahlreichen Versuchen die Darstellung der Acetylverbindung des Hydrazins, während das freie Hydrazin, ein Öl, bis jetzt noch nicht in reinem Zustande erhalten wurde. Der Grund, der zur Verwendung von Aceton als Lösungsmittel führte, lag in der Absicht, ein Hydrazon zu isolieren. Letzteres entsteht aber unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht leicht.

5 g 4-Sulfmethylnaphtyl-1-hydrazinsulfosaures Baryum kocht man mit 50 ccm Aceton auf und setzt 5 ccm zweifach normale Salzsäure zu. Nachdem man zwei Minuten im Sieden gehalten hat, filtriert man von dem entstandenen, feinkörnigen Niederschlag ab. Er bestand, wie sich zeigte, aus Baryumsulfat. Zu der klaren Acetonlösung gibt man nun die zur Neutralisation nötige Menge verdünnter Natronlauge zu und giesst sie in 150 ccm Wasser. Das ausfallende Öl nimmt man mit Äther auf, trocknet den Extrakt und verdunstet ihn rasch auf dem

1) Hierüber vergleiche man die Einleitung. Das in [ ] gesetzte Phenol konnte noch nicht isoliert werden.

Wasserbad. Dabei bleibt ein gelbes, zähes Öl zurück, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Mit Säuren lieferte es blutrote Lösungen. Es wurde mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Kaliumacetat kurze Zeit aufgekocht, und die entstandene Acetylverbindung in der üblichen Weise isoliert. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man sie in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Blättern, die bei 216° unter Bräunung schmelzen.

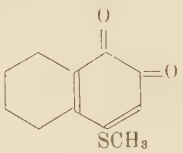
Das 4-Sulfmethylnaphtyl-1-acetylhydrazin ist in Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol in der Wärme ziemlich leicht löslich, in der Kälte wenig. Seine Löslichkeit in Benzol, Benzin, Chloroform und Äther ist gering.

I. 0.1773 g Substanz gaben 17.4 ccm N bei 16° und 736 mm Druck.
II. 0.1442 g „ „ 0.1398 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{13}H_{14}N_2SO = 246.19$.

N = 11.38		11.23
S = 13.02		13.31.

V. 4-Sulfmethyl-1,2-Naphtochinon und Umwandlungsprodukte.



Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das 1-Dimethylaminonaphtyl-4-methylsulfid in ameisensaurer Lösung bildet sich, wie schon erwähnt wurde, unter Verlust der Dimethylaminogruppe das 4-Sulfmethylnaphto-1,2-chinon. Über die hierbei aller Wahrscheinlichkeit nach auftretenden Zwischenprodukte sei auf die Einleitung hingewiesen.

Zur Darstellung des Chinons löst man 10 g 1-Dimethylaminonaphtyl-4-methylsulfid in 50 ccm Ameisensäure und gibt unter Wasserkühlung in einigen Teilen 10 ccm Amylnitrit zu. Unter Bildung schwarzbrauner und schwarzvioletter Farbentöne erfolgt eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Stickoxydgas. Nach fünf Minuten hellt die Farbe sich allmählich auf und hat

hat in einer Viertelstunde eine reine, rotbraune Nüanze angenommen, und die Gasentwicklung ist nun beendet. Jetzt giesst man die Flüssigkeit in 200 ccm Wasser und lässt eine Stunde lang stehen. Das in dunkelbraunen verfilzten Nädelchen ausgeschiedene Chinon wird nun abgesaugt und durch Auswaschen mit kaltem Alkohol von anhaftendem Amylalkohol befreit, wodurch seine Farbe leuchtend hellbraun wird. (Ausbeute 3,8 g).

Das 4-Sulfmethyl-1,2-Naphtochinon kristallisiert aus Alkohol in prächtigen, braunroten Nadeln von lebhaftem Glanz, doch wird es von Alkohol bei längerer Einwirkung dunkler gefärbt und allmählich verändert. Als geeignetstes Lösungsmittel ist Benzol zu verwenden; man erhält daraus das Chinon in kleinen, braunen Nadeln von etwas hellerer Farbe und geringerem Glanz als aus Alkohol. Es schmilzt bei 197° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Das Chinon löst sich leicht in heissem Eisessig, in der Kälte ziemlich schwer. In Benzol, Methyl- und Äthylalkohol löst es sich beim Erwärmen ziemlich leicht, in der Kälte nur wenig. In Benzin und Äther ist es schwer löslich. Von kochendem Wasser wird es etwas aufgenommen und scheidet sich beim Abkühlen in äusserst feinen Nadeln ab.

I. 0.1748 g Substanz gaben 0.4150 g CO_2 und 0.0668 g H_2O.
II. 0.1825 g „ „ 0.4329 g CO_2 „ 0.0648 g H_2O.
III. 0.1456 g „ „ 0.1686 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_{11}H_8SS_2 = 204.12$.			
C = 64.67	64.71	64.69	—
H = 3.95	4.27	3.97	—
S = 15.71	—	—	15.90.

Die Verbindung gibt sich leicht als β-Naphtochinonderivat zu erkennen. Unter Abspaltung der Sulfmethylgruppe konnte sie in eine Anzahl von charakteristischen Körpern übergeführt werden, die in früheren Jahren im hiesigen Laboratorium von Zincke und seinen Schülern eingehend untersucht worden sind.

Lässt man das Chinon in alkoholischer Lösung mit Anilin in der Kälte stehen, so erkennt man sofort an dem unangenehmen

Geruch, dass der Schwefelrest abgespalten wird. Nach etwa zweistündigem Stehen filtriert man das Ausgeschiedene ab. Es besteht aus hellroten, grünlich schimmernden Flitterchen des alkalilöslichen β-Naphtochinonmonanilids[1]) oder β-Oxy-α-naphtochinonmonoanils, das bei etwa 250° schmilzt.

Erwärmt man dagegen das Chinon in Eisessiglösung mit Anilin, so werden zwei Moleküle Anilin aufgenommen. Es bildet sich das in schönen, langen, roten Nadeln aus Alkol kristallisierende β-Naphtochinondianilid,[2]) das bei 191° schmilzt, mit Säuren sich zu leichtlöslichen, bordeauxroten Salzen vereinigt und als β-Anilido-α-naphtochinonmonoanil aufgefasst werden kann. Mit einem Vergleichspräparat war es identisch.

Leitet man in das in zehn Teilen Eisessig suspendierte Chinon einen langsamen Chlorstrom ein, so hellt sich unter Erwärmen die Farbe der Lösung auf und es kristallisiert, sowie die Lösung mit Chlor gesättigt ist, das Dichlor-β-naphtochinon[3]) als hellrotes, schweres Pulver aus, das nach dem Filtrieren aus wenig Eisessig umkristallisiert wird. Man erhält es in dicken, hellroten Blättern, die bei 185° schmelzen. Mit Alkalien geht es farblos in Lösung und bildet unter Ringsprengung ein Indenderivat,[4]) das mit Chromsäure zu dem charakteristischen Dichlorketoinden oxydiert werden kann.

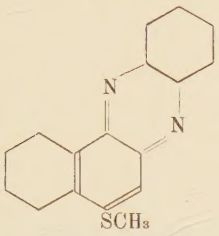
Auch beim Behandeln mit Alkalien spaltet das 4-Sulfmethyl-1,2-naphtochinon die SCH_3-Gruppe als Methylmerkaptan ab; es entsteht das gelbe, bei 190° schmelzende 2-Oxy-1,4-naphtochinon, das durch seine in schönen, roten Blättchen kristallisierenden Alkalisalze charakterisiert wird.

Als Orthodiketoverbindung reagiert das 4-Sulfmethyl-1,2-naptochinon mit Orthophenylendiamin unter Entstehung eines unsymetrischen Naphtophenazinderivates, das im Folgenden beschrieben wird.

Aus dem Chinon kann durch Reduktion mit Zinnchlorür ein Hydrochinon erhalten werden.

1) Zincke, Ber. 14. 1494.
2) Zincke, Ber. 15. 481.
3) Zincke.
4) Zincke, Ann. 283. 341.

4-Sulfmethylnaphtophenazin.



Man vermischt heisse, essigsaure Lösungen von 0,5 g 4-Sulfmethyl-1,2-naphtochinon und 1 g o-Phenylendiamin. Beim Erkalten kristallisiert das Azin in gelben, verfilzten Nadeln aus, die zur Reinigung aus absolutem Alkohol umkristalliert werden. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung erhält man den Körper in rein gelben, starkglänzenden, flachen Nadeln, die bei 170° schmelzen.

Es löst sich ziemlich leicht in Benzol, schwerer in Benzin, Äther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol; in Wasser ist es unlöslich. Seine Lösungen fluoreszieren schön gelbgrünlich.

0.1663 g Substanz gaben 0.1434 g $BaSO_4$.
Berechnet für $C_{17}H_{12}N_2S = 276.17$.
S = 11.61 11.81.

Das 4-Sulfmethylnaphtophenazin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Verdünnt man die Lösung mit Wasser, so fällt ein rotbraun gefärbtes, schwefelsaures Salz aus, das gegen Wasser beständig ist. Durch Alkalien wird es in das Azin zurückverwandelt.

Vorliegende Arbeit wurde während der letzten Semester im chemischen Institut der hiesigen Universität ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Zincke

möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seinen mir in reichem Masse erteilten Rat meinen ehrerbietigsten Dank aussprechen.

Ferner bin ich

Herrn Prof. Dr. K. Fries

für das rege Interesse, das er mir stets entgegenbrachte, zu grossem Danke verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Franz Schütz, evangelischen Bekenntnisses, Preussischer Staatsanhöriger, wurde am 28. März 1889 in Hanau am Main als Sohn des verstorbenen Bijouteriefabrikanten Friedrich Schütz geboren. Von Ostern 1895 an besuchte ich die Vorschule der städtischen Oberrealschule meiner Vaterstadt und trat Ostern 1898 in die Sexta der genannten Anstalt ein. Im Frühjahr 1907 verliess ich die Oberrealschule zu Hanau mit dem Zeugnis der Reife und bezog die Universität Marburg, um Naturwissenschaften zu studieren. Im Herbst 1908 siedelte ich zur Fortsetzung meiner Studien nach Berlin über, kehrte aber Ostern 1909 nach Marburg zurück, wo ich mich entschloss, Chemie zu studieren. Das Verbandsexamen in anorganischer und organischer Chemie bestand ich am 15. Juli 1909, das Examen rigorosum am 25. Oktober 1911. Seit dem 1. Oktober 1911 bin ich Assistent am chemischen Institut der Universität Marburg.